

# **Diffusion im metallischen Massivglas $\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{Al}_z$**

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte

**Dissertation**

von

**Dipl. Phys. Stefan Flege**  
aus Neuenkirchen

|                             |                       |
|-----------------------------|-----------------------|
| Referent:                   | Prof. Dr. H. Hahn     |
| Koreferent:                 | Prof. Dr. H.M. Ortner |
| Tag der Einreichung:        | 08.01.2002            |
| Tag der mündlichen Prüfung: | 13.02.2002            |

Darmstadt, 2002

D 17

# Inhaltsverzeichnis

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Metallische Gläser</b>   | <b>3</b>  |
| 2.1      | Herstellung . . . . .   | 3         |
| 2.1.1    | Voraussetzungen . . . . .   | 3         |
| 2.1.2    | Verfahren . . . . .   | 5         |
| 2.2      | Eigenschaften . . . . .   | 6         |
| 2.2.1    | Relaxation . . . . .  | 7         |
| 2.2.2    | Glasübergang . . . . .  | 8         |
| 2.3      | Massivgläser . . . . .  | 8         |
| 2.3.1    | Kriterien . . . . .   | 9         |
| 2.3.2    | Massivglassysteme . . . . .   | 10        |
| 2.3.3    | Anwendungen . . . . .   | 11        |
| <b>3</b> | <b>Diffusion</b>  | <b>13</b> |
| 3.1      | Phänomenologische Beschreibung . . . . .  | 13        |
| 3.2      | Atomare Mechanismen . . . . .   | 14        |
| 3.2.1    | Temperaturabhängigkeit . . . . .  | 15        |
| 3.2.2    | Druckabhängigkeit der Diffusion . . . . .   | 16        |
| 3.2.3    | Isotopieeffekt der Diffusion . . . . .  | 17        |
| 3.2.4    | Bestrahlungsinduzierte Diffusion . . . . .  | 18        |
| 3.2.5    | Diffusion und freies Volumen . . . . .  | 18        |
| 3.3      | Diffusion in amorphen metallischen Legierungen . . . . .  | 19        |
| 3.3.1    | Experimentelle Befunde . . . . .  | 19        |
| 3.3.2    | Modelle zur Diffusion . . . . .   | 20        |
| 3.3.3    | Problemstellung . . . . .   | 23        |
| <b>4</b> | <b>Amorphe <math>\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{Al}_z</math>-Legierungen und deren Herstellung</b> | <b>25</b> |
| 4.1      | Das System $\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{Al}_z$ . . . . .  | 25        |
| 4.1.1    | Glasübergangs- und Kristallisationstemperatur . . . . .   | 25        |
| 4.1.2    | Kristallisation . . . . .   | 27        |
| 4.2      | Wahl der Traceratome . . . . .  | 29        |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 4.3      | Herstellung amorpher $\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{Al}_z$ -Legierungen . . . . .                    | 31        |
| 4.3.1    | Molekularstrahlepitaxie . . . . .  | 31        |
| 4.3.2    | Steuerung der MBE-Anlage . . . . .   | 33        |
| 4.3.3    | Probengeometrie . . . . .  | 34        |
| 4.3.4    | Substrat . . . . .   | 34        |
| <b>5</b> | <b>Untersuchungsmethoden</b>   | <b>36</b> |
| 5.1      | Diffusionsglühungen . . . . .  | 36        |
| 5.1.1    | Glühungen zur thermischen Diffusion . . . . .  | 36        |
| 5.1.2    | Glühungen unter Hochdruck . . . . .  | 37        |
| 5.2      | Ionenbestrahlung . . . . .   | 37        |
| 5.3      | Untersuchung der Amorphizität . . . . .  | 39        |
| 5.3.1    | Röntgendiffraktometrie . . . . .   | 39        |
| 5.3.2    | Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .   | 39        |
| 5.4      | Zusammensetzung . . . . .  | 40        |
| 5.4.1    | Allgemeines . . . . .  | 40        |
| 5.4.2    | Rutherforddrückstreuung . . . . .  | 40        |
| 5.5      | Bestimmung des Diffusionskoeffizienten . . . . .   | 41        |
| 5.5.1    | Allgemeines . . . . .  | 41        |
| 5.5.2    | Einschränkungen . . . . .  | 42        |
| 5.5.3    | Sekundärionenmassenspektrometrie . . . . .   | 42        |
| 5.6      | Experimenteller Ablauf . . . . .   | 47        |
| <b>6</b> | <b>Diffusion in <math>\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{Al}_z</math></b>                                 | <b>48</b> |
| 6.1      | Probencharakterisierung . . . . .  | 48        |
| 6.1.1    | Zusammensetzung . . . . .  | 48        |
| 6.1.2    | Struktur . . . . .   | 52        |
| 6.1.3    | Tiefenprofilierung . . . . .   | 56        |
| 6.2      | Thermische Diffusion . . . . .   | 61        |
| 6.2.1    | Relaxation . . . . .   | 61        |
| 6.2.2    | Allgemeine Beobachtungen . . . . .   | 63        |
| 6.2.3    | Einfluß der Legierungszusammensetzung und Tracergröße . . . . .                                    | 64        |
| 6.2.4    | Isotopieeffekt . . . . .   | 76        |
| 6.2.5    | Diffusion oberhalb der Glasübergangstemperatur . . . . .   | 77        |
| 6.3      | Druckabhängige Diffusion . . . . .   | 78        |
| 6.3.1    | Atomvolumen von $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$ . . . . .                             | 82        |
| 6.3.2    | Aktivierungsvolumen der Kobalt-Diffusion in $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$ . . . . . | 82        |
| 6.4      | Bestrahlungsinduzierte Diffusion . . . . .   | 84        |
| <b>7</b> | <b>Diskussion der experimentellen Befunde</b>  | <b>88</b> |
| 7.1      | Zusammensetzung und Struktur . . . . .   | 88        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 7.2      | Thermische Diffusion . . . . .                   | 89         |
| 7.2.1    | Vergleich mit Simulationsergebnissen . . . . .   | 91         |
| 7.2.2    | Größenabhängigkeit der Diffusion . . . . .       | 92         |
| 7.3      | Isotopieeffekt . . . . .                         | 92         |
| 7.4      | Druckabhängigkeit der Diffusion . . . . .        | 93         |
| 7.5      | Bestrahlungsinduzierte Diffusion . . . . .       | 94         |
| 7.6      | Beziehung von $D_0$ und $Q$ . . . . .            | 95         |
| 7.7      | Diffusion in der unterkühlten Schmelze . . . . . | 95         |
| 7.8      | Diffusionsmechanismen . . . . .                  | 96         |
| 7.9      | Kristallisation und Glasbildung . . . . .        | 97         |
| <b>8</b> | <b>Zusammenfassung</b>                           | <b>101</b> |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b>                      | <b>103</b> |

# 1 Einleitung

Festkörper lassen sich in zwei Klassen einteilen, je nachdem, ob eine langreichweitige Ordnung ihrer elementaren Bausteine vorhanden ist: entweder erfolgt eine regelmäßige Anordnung in einem Kristallgitter oder es herrscht eine mikroskopische Struktur vor, die der von Flüssigkeiten ähnlich ist (*amorph*). Letzteres kann bei der Herstellung erreicht werden, indem die Struktur einer Schmelze eingefroren wird. Dazu sind, abhängig von ihrer atomaren Beweglichkeit, unterschiedlich hohe Abkühlgeschwindigkeiten notwendig.

Die seit altersher bekannten silicatischen Gläser benötigen nur geringe Kühlraten, so daß daraus Materialien mit entsprechend großen Dimensionen hergestellt werden können. Metalle hingegen erfordern generell sehr hohe Abkühlraten, wodurch diese erst ab 1960 [1] und zudem lange Zeit nur als Bänder mit einer Dicke von einigen zehn Mikrometern herstellbar waren.

Dadurch beschränkten sich die Anwendungen von amorphen Legierungen im wesentlichen auf Schutzschichten gegen Verschleiß (z. B. *Armacor* [2, 3]) und die unter dem Namen *Metglas* vertriebenen amorphen Metalle, die je nach Verwendungszweck auf unterschiedlichen Komponenten basieren, z. B. für spezifische magnetische Eigenschaften auf Eisen und Kobalt [4].

Das erste metallische Glas mit einer Dicke von 3 mm, PdNiP, wurde 1982 hergestellt [5], fand aber aufgrund seiner teuren Komponente Palladium nur wenig Beachtung. Für die industrielle Anwendung geeigneter waren die Multikomponenten-Legierungen, die innerhalb des letzten Jahrzehntes entwickelt wurden. Durch die Kombination bestimmter Metalle ist es gelungen, die erforderliche Abkühlgeschwindigkeit soweit zu beschränken, daß nun auch metallische Gläser mit Abmessungen im cm-Bereich in allen drei Dimensionen produziert werden können (sog. *metallische Massivgläser*). Dadurch sind amorphe metallische Legierungen für technische Anwendungen interessant geworden, da sie eine vorteilhafte Kombination von Eigenschaften kristalliner Metalle und silicatischer Gläser bieten [6]. Sie zeichnen sich u. a. zumeist durch eine hohe mechanische Festigkeit, hohe Bruchzähigkeit und gute Korrosionsresistenz aus [7]. Erste Anwendungen umfassen Sportartikel und Komponenten im Flugzeugbau (siehe Abschnitt 2.3.3).

Bei den Anwendungen ist zu beachten, daß Werkstoffe aus Massivglas sich nicht in einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand befinden. Bei höheren Temperaturen können diese kristallisieren und verlieren damit ihre besonderen Eigenschaften. Die thermische Instabilität der Materialien ist damit ein wesentlicher limitierender Faktor. Entscheidend für die Umwandlung der atomaren Struktur in den kristallinen Zustand ist im

allgemeinen die Diffusion. Deren Verständnis ist sowohl für die Weiterentwicklung der Massivgläser als auch grundlegend von Interesse.

Ziel dieser Arbeit ist es, Aussagen über die Diffusion in Massivgläsern im Vergleich zu konventionellen amorphen Legierungen am Beispiel der Legierung  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{Al}_z$  zu erhalten. Anhaltspunkte für die zugrundeliegenden Diffusionsmechanismen können aus einer Reihe von Untersuchungen gewonnen werden [8]:

- Einfluß der Zusammensetzung der Probe und Art (Größe) des diffundierenden Atoms
- Isotopieeffekt
- Druckabhängige Diffusion
- Bestrahlungsinduzierte Diffusion

Da frühere Messungen bezüglich der einzelnen Teilbereiche an unterschiedlichen Materialien teils widersprüchliche Ergebnisse lieferten, erfolgten hier alle Untersuchungen an einem Legierungssystem. Der Hauptaspekt lag dabei auf dem erstgenannten Bereich, d. h. auf einer gezielten Variation der Zusammensetzung der Komponenten des Massivglases sowie der Untersuchung von deren Einfluß auf die Diffusion. Dieses ist bisher nur für binäre Legierungen durchgeführt worden.

Zur Messung aller Effekte mit Proben, die auf die gleiche Art hergestellt sind, und mittels derselben Analysetechnik ist die Untersuchung der Diffusion von Fremdatomen (*Tracern*) in Dünnschichtsystemen die geeignete Wahl. Eine Probengeometrie, die einen in der Matrix vergrabenen Tracer enthält, wird allen experimentellen Anforderungen gerecht. Die Herstellung der amorphen metallischen Legierungen erfolgte somit als dünne Schichten mittels der Molekularstrahlepitaxie, die Analyse mit der Sekundärionenmassenspektrometrie.

Neben den genannten experimentellen Verfahren gewinnt man Aufschlüsse über die atomaren Prozesse während der Diffusion durch molekular-dynamische Simulationen. Diese sind im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogrammes „*Unterkühlte Metallschmelzen: Phasenselektion und Glasbildung*“ [9], welches auch diese Arbeit gefördert hat, für das System  $\text{NiZrAl}$  von einer anderen Arbeitsgruppe an der Universität Göttingen durchgeführt worden [10].

## 2 Metallische Gläser

Unter einem Glas versteht man im weitesten Sinne ein thermodynamisch instabiles Material, in dem ein Zustand eingefroren ist, der einem Gleichgewichtszustand entspricht, welcher bei höheren Temperaturen (oder anderen externen Parametern) möglich ist [11]. Das System befindet sich in einem Zustand mit einer gegenüber dem Gleichgewicht erhöhten freien Enthalpie. Diese Definition bezieht auch kristalline Materialien ein, die sich damit in einer anderen Eigenschaft als der Struktur, z. B. der magnetischen, vom Gleichgewicht unterscheiden.

Bezogen auf die metallischen Gläser ist der relevante Zustand die atomare Struktur, die im Festkörper der bei einer höheren Temperatur, d. h. einer Flüssigkeit entspricht. Die Anordnung der Atome ist in diesem Fall durch das Fehlen einer langreichweitigen Ordnung charakterisiert.

### 2.1 Herstellung

#### 2.1.1 Voraussetzungen

Ob eine Probe bei ihrer Herstellung eine amorphe<sup>1</sup> oder eine kristalline Struktur ausbildet, hängt von zwei Faktoren ab: der Thermodynamik und der Kinetik. Um einen amorphen Festkörper herzustellen, benötigt man ein Ausgangssystem, dessen freie Enthalpie  $G_i$  höher liegt als die des zu bildenden Glases,  $G_a$ . Dieses kann durch Verwendung von Flüssigkeiten oder Dämpfen als Ausgangsmaterialien geschehen oder durch kristalline Proben, die eine chemische Inhomogenität aufweisen, siehe Abschnitt 2.1.2. Damit das System sich nicht in die energetisch tiefer gelegene kristalline Phase ( $G_x$ ) umwandelt, sondern, einmal in dem metastabilen, amorphen Zustand angelangt, dort bleibt, sind folgende kinetischen Bedingungen zu erfüllen: die Reaktionszeit der Umwandlung vom Ausgangs- in den amorphen Zustand  $\tau_{i \rightarrow a}$  muß sowohl erheblich kürzer sein als die der direkten Umwandlung in den energetisch tiefer gelegenen kristallinen Zustand  $G_x$ ,  $\tau_{i \rightarrow x}$ , als auch kürzer als der Übergang  $\tau_{a \rightarrow x}$  [12].

Die kritische Kühlrate, um die Kristallisation zu vermeiden, kann man an dem sog. Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramm ablesen, das in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt ist. In dem ZTU-Diagramm sind die Grenzlinien zwischen Schmelze ( $T_l$ : Liqui-

---

<sup>1</sup>Im weiteren werden die Begriffe *nichtkristallin*, *amorph* und *glasartig* synonym verwendet.

dustemperatur bzw.  $T_m$ : Schmelztemperatur), unterkühlter Schmelze, Glas ( $T_g$ : Glasübergangstemperatur) und Kristall ( $T_x$ : Kristallisationstemperatur) eingezeichnet. Die Kristallisation wird vermieden, sofern die Grenzlinie zur kristallinen Phase nicht geschnitten wird (gestrichelte Linie).

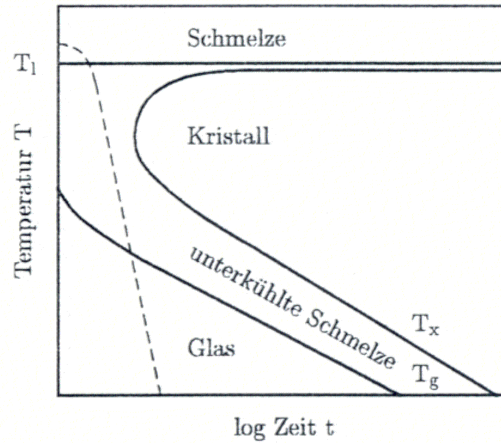


Abbildung 2.1: Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramm, schematisch, aus [13]

Zwei temperaturabhängige Faktoren sind für die Kristallisation wichtig, die kombiniert den typisch „nasenförmigen“ Verlauf der Grenze der Kristallisationstemperatur bestimmen: zum einen wird mit zunehmender Unterkühlung die treibende Kraft für eine Umwandlung in den kristallinen Zustand größer, d. h. die Differenz in der Gibbschen freien Energie  $\Delta G$  der beiden Phasen nimmt zu. Zum anderen vermindert sich mit abnehmender Temperatur die Beweglichkeit der Atome, die für eine Umordnung derselben wichtig ist.

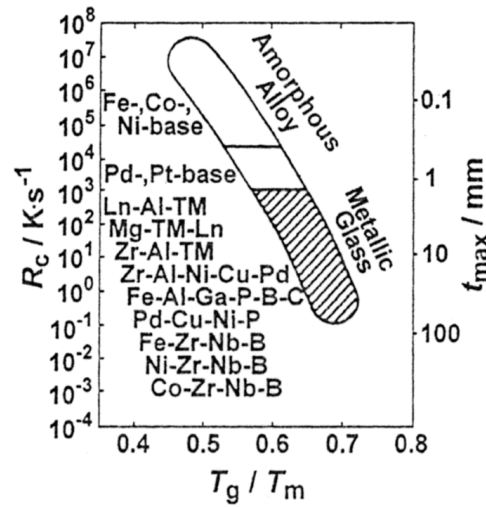
Für eine Umgehung der Kristallisation ist neben einer schnellen Abkühlung eine kleine zu durchlaufende Temperaturdifferenz hilfreich, d. h.  $T_m$  und  $T_g$  sollten möglichst nahe beieinander liegen oder, anders ausgedrückt, die relative Glastemperatur  $t_g$

$$t_g = \frac{T_g}{T_m} \quad (2.1)$$

sollte möglichst groß sein. Deren Werte für Massivgläser liegen im Bereich von etwa 0.55 bis 0.7, siehe Abbildung 2.2.

Auf die Kriterien, die ein amorphes Metall zu einem Massivglas werden lassen, wird in Abschnitt 2.3.1 eingegangen.





Abbildungung 2.2: Beziehung zwischen kritischer Kühlrate zur Glasbildung ( $R_c$ ), maximaler Probendicke ( $t_{max}$ ) und relativer Glastemperatur ( $t_g$ ) für metallische Massivgläser, aus [14]

### 2.1.2 Verfahren

Die gängigen Methoden, amorphe metallische Proben herzustellen, sind in Abbildung 2.3 zusammengestellt. Am gebräuchlichsten sind die zwei Wege, die ungeordnete Struktur einer Flüssigkeit oder eines Gases einzufrieren oder ausgehend von einem kristallinen Material dessen Struktur zu zerstören. Zur ersten Klasse zählen die zwei am häufigsten genutzten Methoden, das Schmelzspinnverfahren und die Kondensation metallischer Dämpfe. In beiden Fällen lassen sich so die hohen Abkühlraten erreichen, die in der Regel notwendig sind, um eine weitreichende Ordnung der Probenatome bei der Erstarrung zu verhindern.

Zur Nutzung des Kristall-Glas-Übergangs werden häufig Zwei- oder Mehrschichtsysteme aus kristallinen Ausgangsmaterialien getempert, wobei die eine Komponente erheblich schneller diffundiert als die andere, so daß eine langreichweitige Diffusion jener Komponente erfolgen kann, ohne daß die Bildung intermetallischer Phasen erfolgt [16]. Von entscheidender Bedeutung sind dabei die Korngrenzen der nichtbeweglichen Komponente, an denen sich die amorphe Phase bildet [12,17]. Andere Varianten zur Herstellung sind das Ionenmischen kristalliner Schichtsysteme und das mechanische Legieren.

Weitere Wege zu amorphen Metallen sind unter anderem die elektrolytische Abscheidung einer phosphorsauren wässrigen Lösung, die allerdings nur für Eisen, Nickel und Kobalt bedeutsam ist [15], sowie die Pyrolyse [18].

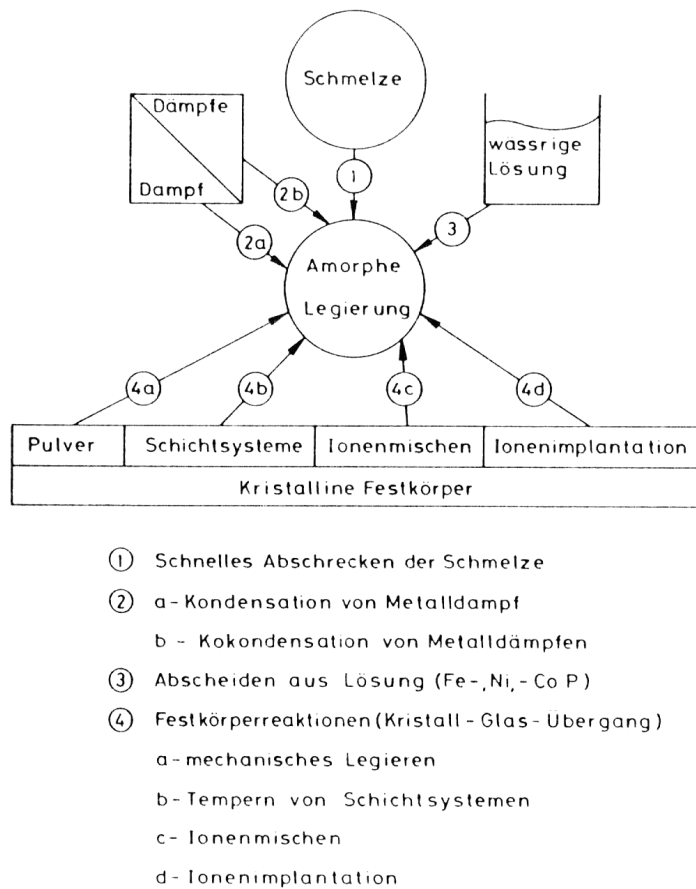


Abbildung 2.3: Herstellungsmethoden amorpher Metalle, aus [15]

## 2.2 Eigenschaften

Wie in Abbildung 2.1 dargestellt, wird bei der Abkühlung zuerst der Bereich der unterkühlten Schmelze durchlaufen; deren Unterschied zum Glaszustand ist ersichtlich anhand des Verlaufes des Volumens in Abhängigkeit von der Temperatur, dargestellt in Abbildung 2.4. Bei der Abkühlung unter den Schmelzpunkt  $T_m$  kristallisiert die Probe im allgemeinen, wobei das Volumen drastisch abnimmt. Mit sinkender Temperatur reduziert sich das Volumen weiter, allerdings nicht so stark wie vorher, da der Temperaturexpansionskoeffizient für den Kristall kleiner ist im Vergleich zu dem der Flüssigkeit. Findet hingegen keine Kristallisation statt, so bleibt zunächst die Steigung  $dV/dT$  erhalten, d. h. man gelangt in den Bereich der unterkühlten Schmelze. Bei der Glasüber-

gangstemperatur  $T_g$  ist es dann nicht mehr möglich, das Volumen so stark wie bisher mit der Temperatur zu reduzieren, und die Steigung gleicht sich der des kristallinen Falles an, wobei der Absolutwert allerdings höher liegt. Den Unterschied im Volumen zwischen dem Kristall und dem Glas bezeichnet man als *freies Volumen*.

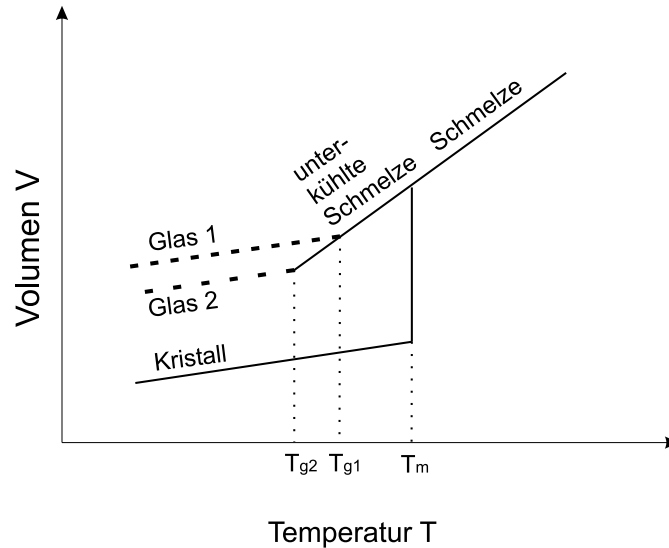


Abbildung 2.4: Temperaturabhängigkeit des Volumens, schematisch

### 2.2.1 Relaxation

Je nach den Herstellungsmethoden, d. h. in Abhängigkeit von der Abkühlrate, wird ein unterschiedliches Maß an überschüssigem Volumen eingeschreckt. Ist die Abkühlung langsamer (*Glas 2* in Abbildung 2.4), so ist es auch noch bei tieferen Temperaturen möglich, die Gleichgewichtsstruktur der dieser Temperatur entsprechenden Flüssigkeit anzunehmen.

Die Überführung eines Glases mit einem höheren Anteil freien Volumens (*Glas 1* in Abbildung 2.4) in den Zustand mit dem minimierten freien Volumen ist mittels einer Wärmebehandlung möglich. Ein solches Glas nennt man *strukturell relaxiert*. Es existiert eine Reihe weiterer physikalischer und mechanischer Eigenschaften, die von der Relaxation betroffen ist, von denen sich einige auch reversibel mit der Temperatur ändern (eine Übersicht bietet [18]). Die Diffusionsgeschwindigkeit, die für die vorliegende Arbeit von Interesse ist, nimmt im allgemeinen bei der Relaxation ab, siehe Abschnitt 3.2.5.1.

### 2.2.2 Glasübergang

Wie oben an Abbildung 2.4 beschrieben, ist der Glasübergang charakterisiert durch eine Änderung in der Temperaturabhängigkeit einiger Eigenschaften wie Volumen oder Enthalpie. Dabei ist die Glasübergangstemperatur abhängig von der Kühl- bzw. Heizrate: Je höher diese ist, bei desto höheren Temperaturen liegt auch  $T_g$ .

Eine Festlegung des Glasübergangs bezieht sich auf die Viskosität: Die Glasübergangstemperatur ist dadurch gekennzeichnet, daß bei dieser die Viskosität  $\eta = 10^{13} \text{ dPa s} = 10^{13} \text{ Poise}$  beträgt. Hier liegt auch zumeist ein Wendepunkt in der Temperaturabhängigkeit der Viskosität: Mit steigender Temperatur nimmt  $\eta$  erst gering ab, dann stärker, und überhalb des Glasübergangs ist jene durch die *Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung* [19–21] beschreibbar

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{(T - T_0)}\right) \quad (2.2)$$

mit den Konstanten  $A$ ,  $B$  und  $T_0$ , wobei letztere einen Wert von etwa  $2/3 T_g$  besitzt. Andere mathematische Beschreibungen finden sich in [22].

Entsprechend der Änderung der Enthalpie ist auch deren Ableitung, die Wärmekapazität

$$C_p = \left. \frac{dH}{dT} \right|_p \quad (2.3)$$

über- und unterhalb des Glasübergangs unterschiedlich; in ersterem Fall ist sie höher.

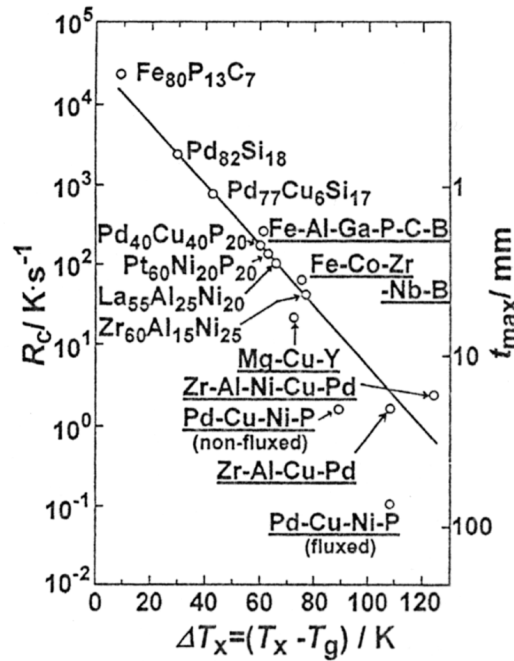
Die Größe der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  (auch  $\Delta T_x$  genannt) zwischen der Kristallisationstemperatur und der Glasübergangstemperatur ist von Legierung zu Legierung verschieden, kann jedoch für metallische Massivgläser um 100 K erreichen, siehe Abbildung 2.5. Aufgrund ihrer Stabilität gegenüber der Kristallisation ist die unterkühlte Schmelze experimentell zugänglich für die Untersuchung zahlreicher Eigenschaften.

## 2.3 Massivgläser

Eine Definition, ob eine amorphe Legierung in die Klasse der Massivgläser fällt, lautet, daß sie in (allen drei) Dimensionen größer als 1 mm herstellbar ist [23]. Mit der zunehmenden Größe verbunden ist eine Abnahme der kritischen Kühlrate (siehe Abbildungen 2.2 und 2.5). Während reine Elemente eine Abkühlgeschwindigkeit von  $10^{12}$ – $10^{13} \text{ K/s}$  benötigen (berechnete Werte [18]), liegt diese für gewöhnliche amorphe Legierungen bei einer Größenordnung von  $10^6 \text{ K/s}$ . Diese Anforderung begrenzt die möglichen Dimensionen der hergestellten Legierungen auf dünne Bänder bzw. Schichten. Proben aus der Klasse der Massivgläser sind mit erheblichen geringeren Abkühlraten von lediglich  $0.1 \text{ K/s}$  amorph herstellbar<sup>2</sup> [26]. Daher können alle drei Dimensionen im cm-Bereich liegen, wobei ge-

---

<sup>2</sup>Die niedrige Kühlrate wird erreicht mit  $\text{B}_2\text{O}_3$  als Flußmittel (*fluxed* in Abbildung 2.5), wodurch die heterogene Keimbildung unterdrückt wird [24, 25].



Abbildungung 2.5: Beziehung zwischen kritischer Kühlrate zur Glasbildung ( $R_c$ ), maximaler Probendicke ( $t_{max}$ ) und Temperaturdifferenz  $\Delta T$  für metallische Massivgläser, aus [14]

genwärtig in einer Ausdehnungsrichtung nicht mehr als ca. 10 cm möglich sind (siehe Abbildung 2.2 und 2.5, [27]).

### 2.3.1 Kriterien

Die Tendenz zur Glasbildung hängt von mehreren Faktoren ab; wenn auch die eindeutige Festlegung der Kriterien nicht geklärt ist<sup>3</sup>, so existieren doch einige empirische Regeln für die Herstellung eines Massivglases (die für die meisten Systeme gelten, nicht aber für die Kombination späte Übergangsmetalle und Metalloid, siehe Abschnitt 2.3.2) [7]:

- aus mehreren Elementen bestehend (mindestens drei)
- großer Unterschied in der Atomgröße der einzelnen Elemente
- negative Mischungsenthalpie

<sup>3</sup> „There are almost as many criteria for glass formation as there are for the good life, and almost as little agreement among protagonists as to which are to be preferred.“ [18]

Bei Vorliegen dieser Merkmale ergibt sich dann

- ein „tiefes“ Eutektikum im Phasendiagramm der Legierungen
- eine große Differenz zwischen Glasübergangs- und Kristallisationstemperatur

die bisweilen als weitere Kriterien genannt werden [28].

Aus den obigen Regeln erklärt sich die Stabilisierung der unterkühlten Schmelze und die hohe Glasbildungsfähigkeit wie folgt: Die Kombination mehrerer Elemente, deren Radien sich um mehr als 12 % [29] unterscheiden, führt zu einer hohen Packungsdichte der Atome. Dieses läßt sich daran erkennen, daß der Dichteunterschied von amorphen und kristallinen Phasen gering ist. So beträgt die Differenz bei  $\text{Zr}_{60}\text{Al}_{10}\text{Cu}_{30}$  z. B. nur 0.3 % [29]. Eine negative Mischungsenthalpie ist ein Zeichen für die Ausbildung einer chemischen Nahordnung, d. h. die Bevorzugung bestimmter nächster Nachbarn der Atome [30]. Ist nun diese atomare Konfiguration deutlich von der der kristallinen Phase verschieden, d. h. es gibt signifikante Unterschiede in den Koordinationszahlen, so führt dieses bei einer homogenen Verteilung der Bestandteile zu einer hohen Grenzflächenenergie fest/flüssig. Konzentrationsfluktuationen können für die Nukleation intermetallischer Phasen hilfreich sein; die Wahrscheinlichkeit, eine solche zu bilden, verringert sich jedoch mit der Zahl der Komponenten [31], zumal sich für komplexere Legierungen keine einfachen stabilen Phasen finden lassen („*confusion by design*“ [32]). Folglich wird die Nukleation der kristallinen Phase unterdrückt.

Aufgrund der erwähnten höheren Packungsdichte ist die Diffusion vermindert, so daß eine Umordnung der Atome schwierig ist. Diese ist aber für die Kristallisation erforderlich, insbesondere auch langreichweitig; somit wird auch das Wachstum der kristallinen Phase behindert. Insgesamt gesehen führt dieses zu hohen Kristallisationstemperaturen der Legierungen und einer hohen relativen Glastemperatur (Gleichung (2.1)).

### 2.3.2 Massivglassysteme

Den obigen Überlegungen bezüglich der Anzahl und Größe der Elemente folgend sind alle Massivgläser zumindest ternäre Systeme. Die meisten Legierungen bestehen zudem aus drei unterschiedlichen Komponenten; diese lassen sich anhand ihrer Komponenten in fünf Klassen einteilen (LTM: spätes Übergangsmetall, ETM: frühes Übergangsmetall, Ln: Lanthanoid) [14]:

1. ETM (oder Ln), Al, LTM
2. LTM, ETM, Metalloid
3. LTM, Al/Ga, Metalloid
4. Mg, Ln, LTM bzw. ETM, Be, LTM

## 5. LTM, Metalloid

Bei den ersten vier Gruppen sind die oben genannten Kriterien anwendbar; die fünfte Gruppe (z. B. PdCuNiP) vereint nur zwei verschiedene Komponenten im obigen Sinne, erreicht jedoch einen der bisher höchsten Probendurchmesser (75 mm), siehe Abbildungen 2.2 und 2.5. Die ausgezeichnete Glasbildungstendenz dieser Gruppe wird zurückgeführt auf das Vorliegen zweier unterschiedlicher clusterartiger Einheiten, in denen sich Metall-Metalloidepaare mit einer starken Bindung ausbilden, die nur schwer umgeordnet werden können [14].

Eine Vielzahl von Massivgläsern der Gruppen 1–3 und 5 wurde im Rahmen des *Inoue Superliquid Glass Project* [33] erforscht, darunter insbesondere auch die Systeme Zr-Al-TM und ZrAlNiCu bis hin zu noch komplexeren Legierungen (z. B. NiCoFeCrMoNbPB [34]).

Der prominenteste Vertreter der Gruppe 4 ist *Vitreloy*, ein am *California Institute of Technology* entwickeltes Legierungssystem aus Zirkonium, Beryllium, Kupfer, Titan und Nickel, mit der Zusammensetzung  $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)_a(\text{Cu}_{1-y}\text{Ni}_y)_b\text{Be}_c$  unter einer weitreichenden Variation der Parameter  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $x$  und  $y$  [35]. Bei diesem erklärt sich die Verwendung von Beryllium - trotz seiner Toxizität [36] - durch den Einfluß der Elementgröße: es ist das kleinste metallische Atom.

*Vitreloy* kombiniert eine hohe Dichte mit der doppelt so hohen Zugfestigkeit und Härte im Vergleich zu Titan, einer hohen Bruchzähigkeit und einer hervorragenden Resistenz gegen Verschleiß und Korrosion [37].

### 2.3.3 Anwendungen

Die herkömmlichen amorphen Metalle finden Verwendung neben den in Abschnitt 1 genannten Verschleißschutzschichten z. B. als Schreib- und Leseköpfe für Magnetbänder [38] oder in Sicherungsetiketten [39].

Aus Massivgläsern existieren bisher einige Produkte, z. B. aus *Vitreloy* Golfschläger von *Liquidmetal Golf* [40] und Flugzeugturbinenkomponenten von *Howmet* [41] sowie eisen-basierte Magnete in Motoren [42].

Daneben wird der Einsatz in folgenden Gebieten untersucht: als weitere Sportartikel wie Tennisschläger, Komponenten für Fahrräder (Speichen und Rahmen) [2] oder Ski [42], als Material für Achslager [43] und Federn [42], Substrate für Festplatten [44], chirurgische Instrumente und biokompatible Implantate [2, 37, 43, 45], im Flugzeugbau [43, 46] und, in Form von Kompositen, als panzerbrechende Waffen [47–49] und schußsichere Westen [42].

Zwei Vorteile sind zu nennen bei der Verwendung von Massivgläsern: zum einen kann je nach Einsatzzweck die Zusammensetzung der Legierung geändert werden; da das Massivglas im allgemeinen über einen großen Konzentrationsbereich amorph herstellbar ist, können somit die physikalischen Eigenschaften gezielt beeinflusst werden. Zum anderen ist

eine hervorragende Bearbeitbarkeit im Zustand der unterkühlten Schmelze gegeben [50], die in Verbindung mit den geringen kritischen Kühlraten zur Herstellung bzw. Formgebung den Einsatz von Verfahren aus der Kunststoffverarbeitung erlaubt.



## 3 Diffusion

Diffusion tritt in einem System auf, wenn es dadurch seine Gibbsche freie Energie verringern kann. In den meisten Fällen führt dieses zu einem Teilchenfluß entgegen einem vorhandenen Konzentrationsgradienten. Die atomaren Mechanismen, auf denen die Diffusion beruht, werden in Abschnitt 3.2 erläutert.

### 3.1 Phänomenologische Beschreibung

Der Ausgleich eines Konzentrationsgefälles durch einen Teilchenfluß  $\vec{j}$  wird beschrieben durch das erste Ficksche Gesetz [51]:

$$\vec{j} = -D \text{ grad } C \quad (3.1)$$

Der Diffusionskoeffizient  $D$  ist im allgemeinen richtungsabhängig, d. h. ein Tensor 2. Stufe; in kubischen Kristallen und isotropen Medien, insbesondere auch Gläsern, ist  $D$  allerdings ein Skalar. Unter Berücksichtigung der Teilchenzahlerhaltung in Form der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \text{div } \vec{j} = 0 \quad (3.2)$$

folgt aus Gleichung (3.1) das zweite Ficksche Gesetz:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div } D \text{ grad } C \quad (3.3)$$

Je nach den vorhandenen Rand- und Anfangsbedingungen existieren verschiedene Lösungen, dargestellt z. B. in [52]. Bei der Beschränkung auf ein eindimensionales Problem ( $x$ -Richtung) und einem orts- bzw. konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten vereinfacht sich Gleichung (3.3) zu:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.4)$$

Im Spezialfall einer anfangs sehr dünnen (im Idealfall deltaförmigen) Tracerschicht in der Mitte einer ansonsten homogenen Schicht ergibt sich die sogenannte *Dünnschichtlösung*

$$C(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{4Dt}\right) \quad (3.5)$$

Dabei ist  $M$  die Menge des eingebrachten Tracers,  $t$  die Diffusionszeit und  $x$  der Abstand vom ursprünglichen Ort des Tracers ( $x_0$ ). Es bildet sich also eine Gaußverteilung aus, deren Breite  $\sigma$  gegeben ist durch

$$\sigma = \sqrt{2Dt} \quad (3.6)$$

D. h. durch die Messung der Konzentrationsverteilung läßt sich bei bekannter Diffusionszeit  $t$  der Diffusionskoeffizient  $D$  bestimmen. Gleichung (3.5) ist nur gültig, solange die Schichtdicke  $s$  des Tracers klein ist gegenüber der mittleren Diffusionsweite [8].

Ist diese Bedingung nicht erfüllt und handelt es sich um eine anfangs gaußförmige Schicht,

$$C(x, t) = \frac{M}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.7)$$

so ist die Kurvenform nach der Zeit  $t$  gegeben durch [53]

$$C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\sigma^2 + 2Dt}\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2}{2(\sigma^2 + 2Dt)}\right) \quad (3.8)$$

D. h. in diesem Fall wird der Diffusionskoeffizient ermittelt über die Differenz der beiden Varianzen  $\sigma$  vor und nach der Temperung:

$$D = \frac{1}{2t}(\sigma_{nachher}^2 - \sigma_{vorher}^2) \quad (3.9)$$

Im Vergleich mit Gleichung (3.8) ist also  $\sigma_{vorher}^2 = \sigma^2$  und  $\sigma_{nachher}^2 = \sigma^2 + 2Dt$ .

Bei einer großen Verbreiterung der Tracerschicht ist die Anfangsbreite vernachlässigbar, und Gleichung (3.8) geht über in Gleichung (3.5).

## 3.2 Atomare Mechanismen

In kristallinen Materialien findet die Diffusion über Platzwechselforgänge statt; dabei kann je nach Beteiligung von atomaren Gitterdefekten unterschieden werden zwischen *direkten* Diffusionsmechanismen (ohne Einbeziehung von Fehlstellen) und *indirekten* (entsprechend mit).

Als Beispiel des erstgenannten ist vor allem der interstitielle Mechanismus zu nennen, bei dem der Diffusor zwischen den Gitterplätzen des Kristalles sitzt, d. h. die Zwischengitterplätze bilden das Diffusionsgitter. Interstitielle Diffusion ist somit gewöhnlich erheblich schneller als die über andere Mechanismen und vor allem für kleine Atome relevant. Daneben sind zu dieser Gruppe der direkte Austausch benachbarter Atome und Ringmechanismen zu zählen.

Die wichtigsten Vertreter der indirekten Diffusionsmechanismen sind die Leerstellen- bzw. Doppelleerstellendiffusion; in einigen Fällen, wie bei Silicium, sind auch Eigenzwischengitteratome zur Diffusion notwendig [54].

### 3.2.1 Temperaturabhängigkeit

Bei einem Sprung eines Atoms ist eine Potentialbarriere zu überwinden; die Wahrscheinlichkeit dafür ist gegeben durch einen Boltzmannfaktor, der zum *Arrheniusgesetz* der Diffusion führt:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{k_B T}\right) \quad (3.10)$$

D. h. der Diffusionskoeffizient selbst läßt sich aufteilen in einen Präexponentialfaktor  $D_0$  und einen temperaturabhängigen Anteil, der die Aktivierungsenthalpie  $\Delta H$  beinhaltet. Bei einer Auftragung des Logarithmus der Diffusivität gegen die reziproke Temperatur  $T^{-1}$  erhält man eine Gerade, deren Achsenschnittpunkt für  $T^{-1} \rightarrow 0$   $D_0$  ergibt, während sich  $\Delta H$  aus der Steigung ermitteln läßt.

Eine nähere Betrachtung führt zu einer weiteren Aufschlüsselung des Präexponentialfaktors  $D_0$ , in dem mehrere Parameter kombiniert sind. Nach der Einstein-Smoluchowski-Beziehung ist der Diffusionskoeffizient proportional zum mittleren Verschiebungsquadrat des diffundierenden Teilchens [55]; in jenem setzt man im allgemeinen für die Sprungweite  $r$  die Gitterkonstante  $a$  ein. Eine Verringerung der statistischen Sprungwahrscheinlichkeit durch einen sofortigen Rücksprung des Teilchens wird durch den Korrelationsfaktor  $f$  berücksichtigt. Die Wahrscheinlichkeit für einen Sprung ist einerseits abhängig von der Zahl der möglichen Sprungziele und der Anordnung der Atome, denen mit der Einführung eines Geometriefaktors  $\beta$  Rechnung getragen wird, andererseits von der Sprungfrequenz  $\nu$ . Diese läßt sich beschreiben durch die Anlauffrequenz  $\nu_0$  und die Wahrscheinlichkeit, die Energiebarriere der Höhe  $G$  zu überwinden:

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{G}{k_B T}\right) \quad (3.11)$$

(Sind Leerstellen an der Diffusion beteiligt, so ist deren Bildung zu berücksichtigen über die Addition der Formationsenthalpien und -entropien zu den entsprechenden Migrationsanteilen.)

Mittels der Beziehung

$$G = H - TS \quad (3.12)$$

und der Abtrennung der Aktivierungsenthalpie bleibt für  $D_0$ :

$$D_0 = \beta a^2 \nu_0 f \exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right) \quad (3.13)$$

Der Präexponentialfaktor beinhaltet somit Größen, die vom System abhängen, in dem die Diffusion stattfindet, als auch solche, die für den Diffusionsmechanismus charakteristisch sind.

### 3.2.2 Druckabhängigkeit der Diffusion

Nicht allein die Temperatur, sondern auch der Druck hat einen Einfluß auf die Größe des Diffusionskoeffizienten. Dieses liegt begründet in der Abhängigkeit der freien Enthalpie  $G$  vom Druck, nach der aus der Thermodynamik bekannten Relation:

$$G = H - TS = E + pV - TS \quad (3.14)$$

Entsprechend der thermodynamischen Beziehung

$$V = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T \quad (3.15)$$

definiert man das Aktivierungsvolumen  $\Delta V$  als

$$\Delta V = \left. \frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right|_T \quad (3.16)$$

Dieses entspricht der Volumenänderung des Festkörpers in Verbindung mit einem Diffusionsprung. Da die freie Enthalpie sich aus zwei Termen zusammensetzt, dem Formations- und dem Migrationsanteil

$$\Delta G = G^F + G^M \quad (3.17)$$

ist auch das Aktivierungsvolumen darstellbar als Summe des Bildungs- und des Wandervolumens:

$$\Delta V = V^F + V^M \quad (3.18)$$

Je nach Diffusionsmechanismus ist ein unterschiedliches Bildungsvolumen beobachtbar, so z. B. ein Atomvolumen ( $\Omega$ ) für eine Leerstelle,  $2\Omega$  für eine Doppelleerstelle und für ein interstitielles Atom  $-\Omega$ . Somit kann aus der Größe des Aktivierungsvolumens auf den Diffusionsmechanismus geschlossen werden, wobei allerdings zu beachten ist, daß zum einen die Relaxation der Atome um die entstandene Fehlstelle den Betrag des Bildungsvolumens verringert und zum anderen der Migrationsanteil mit zu berücksichtigen ist. Dieser entspricht der Volumendifferenz der Gleichgewichts- und der Sattelpunktskonfiguration beim Sprung des Atoms.

Kombiniert man die Definition (3.16) mit der Arrheniusgleichung (3.10) sowie der Darstellung des Diffusionskoeffizienten (3.13), so gilt:

$$\Delta V = k_B T \left[ -\frac{\partial \ln D}{\partial p} + \frac{\partial \ln(\beta f a^2 \nu_0)}{\partial p} \right] \quad (3.19)$$

Der zweite Teil der Gleichung ist im allgemeinen vernachlässigbar, da er nur wenige Prozent des ersten Terms beträgt; absolut ausgedrückt etwa  $0.01\text{--}0.03\Omega$  [56]. Damit bleibt:

$$\Delta V \approx -k_B T \frac{\partial \ln D}{\partial p} \quad (3.20)$$

### 3.2.3 Isotopieeffekt der Diffusion

Kleine Unterschiede in der Masse der diffundierenden Teilchen wirken sich prinzipiell auf die Größe des Diffusionskoeffizienten aus, da die in Gleichung (3.13) auftretende Schwingungsfrequenz  $\nu_0$  masseabhängig ist. Als Isotopieeffektparameter für zwei Isotope  $\alpha$  und  $\beta$  wird gewöhnlich die Größe  $E$  bezeichnet, die definiert ist durch:

$$E = \frac{D_\alpha/D_\beta - 1}{\sqrt{m_\beta/m_\alpha} - 1} \quad (3.21)$$

Sind mehrere Atome an einem Sprung beteiligt, so ist dieses zu berücksichtigen durch einen Übergang von den Massen der Isotope zu denen aller  $n$  beteiligten Atome ( $n - 1$  Atome mit der Masse  $m_0$  und Isotope der Masse  $m_{\alpha,\beta}$ ):  $m_{\alpha,\beta} \rightarrow m_{\alpha,\beta} + (n - 1) m_0$ .

Der Wert für  $E$  liegt zwischen 0 (bei einem zu vernachlässigenden Effekt) und 1, der im Grenzfall der klassischen Beziehung

$$\frac{D_\alpha}{D_\beta} = \sqrt{\frac{m_\beta}{m_\alpha}} \quad (3.22)$$

erreicht wird. Normalerweise ist der Isotopieeffekt kleiner als der Idealwert 1 durch

- den Einfluß der Korrelation (Faktor  $f_\alpha$ )
- den Einfluß auf die kinetische Energie der anderen sich bewegenden Atome ( $\Delta K$ -Effekt).

Zumeist kann  $E$  auch geschrieben werden als:

$$E = f_\alpha \Delta K \quad (3.23)$$

Da  $f_\alpha$  vom Diffusionsmechanismus abhängt, lassen sich durch die Größe des Isotopieeffektes bzw. sein Auftreten Rückschlüsse auf den vorliegenden Mechanismus ziehen. Der Effekt selbst ist allerdings relativ klein – die Abweichung der Diffusionskoeffizienten  $D_\alpha$  und  $D_\beta$  beträgt in der Regel einige Prozent – und kann durch die Mitbewegung umgebender Atome, siehe oben, weiter reduziert werden.

Die Bestimmung des Isotopieeffektparameters erfolgt im allgemeinen nicht direkt, d. h. durch die Ermittlung von Diffusionskoeffizienten für zwei Isotope und Einsetzen in Gleichung (3.21), sondern durch das Auftragen der Meßkurven nach  $\ln(c_\alpha/c_\beta)$  gegen  $\ln c_\alpha$ . Nach der Beziehung

$$\ln \left( \frac{c_\alpha}{c_\beta} \right) = \text{const} - \left( \frac{D_\alpha}{D_\beta} - 1 \right) \ln c_\alpha, \quad (3.24)$$

die sich aus der Dünnschichtlösung ableiten läßt, ergibt die Steigung der Geraden direkt  $D_\alpha/D_\beta - 1$ .

### 3.2.4 Bestrahlungsinduzierte Diffusion

Werden Punktdefekte zur Diffusion genutzt, so ist bei deren gezielter Herbeiführung z. B. durch Bestrahlung mit hochenergetischen Ionen mit einer Erhöhung der Diffusion zu rechnen. Dabei ist ein Anteil der Verbreiterung der Tracerschicht auf einen Durchmischungseffekt zurückzuführen, der für alle Temperaturen gleich groß ist und durch eine Messung bei tiefen Temperaturen isoliert werden kann. Der restliche, temperaturabhängige Effekt, ist die eigentliche bestrahlungsinduzierte Diffusion (*radiation enhanced diffusion, RED*).

Je nach der Abhängigkeit der bestrahlungsinduzierten Diffusion von der Temperatur und der Dosisrate  $\dot{\phi}$  kann auf das Verhalten der Punktdefekte geschlossen werden [57]:

1. Geschieht die Annihilation der Punktdefekte durch Rekombination, so besitzt der RED-Koeffizient folgende Form:

$$D_{RED} = A \exp\left(\frac{-\Delta H_j^m}{\sqrt{2k_B T}}\right) \sqrt{\dot{\phi}} \quad (3.25)$$

Dabei ist  $\Delta H_j^m$  die Migrationsenthalpie des sich langsamer bewegenden Defektes.

2. Bei einer Annihilation an Senken oder einer Absorption in der amorphen Struktur ist eine lineare Abhängigkeit von  $\dot{\phi}$  gegeben:

$$D_{RED} = B \dot{\phi} \quad (3.26)$$

Um unterschiedliche Bestrahlungen auch voneinander verschiedener Proben vergleichen zu können, wird der normalisierte Diffusionsparameter

$$\frac{Dt}{\phi F_D} \quad (3.27)$$

angegeben mit der Dosis  $\phi$  und der Energieabgabe pro Längeneinheit normal zur Oberfläche  $F_D$ .

### 3.2.5 Diffusion und freies Volumen

Ändert sich die Dichte oder die Struktur während des Diffusionsvorganges, so wirkt sich dieses auf den Diffusionskoeffizienten aus. Diese Änderung tritt zum einen im Zusammenhang mit der Relaxation auf, zum anderen im Bereich der unterkühlten Schmelze (siehe Abschnitt 2.2).

### 3.2.5.1 Diffusion im unrelaxierten Zustand

Während der Relaxation wird freies Volumen in der Probe abgebaut, woraus, wenn es zur Diffusion genutzt wird, ein mit der Zeit fallender Diffusionskoeffizient resultiert. In die Diffusionsgleichung (3.5) ist dann ein zeitlich gemittelter Diffusionskoeffizient  $\langle D \rangle$  einzusetzen, der von dem momentanen  $D_m$  wie folgt abhängt:

$$\langle D(t, T) \rangle = \frac{1}{t} \int_{t'=0}^t D_m(t', T) dt' \quad (3.28)$$

D. h. aus dem gemessenen gemittelten Diffusionskoeffizienten läßt sich der momentane entsprechend ermitteln:

$$D_m(t) = \frac{d}{dt} (\langle D \rangle t) \quad (3.29)$$

Je nach dem zeitlichen Verlauf bedeutet dieses, daß die Proben vor der eigentlichen Wärmebehandlung in einen relaxierten Zustand überführt werden müssen; zumindest muß die Dauer der Wärmebehandlung so lang sein, daß der anfänglich höhere Diffusionskoeffizient nicht ins Gewicht fällt.

### 3.2.5.2 Diffusion im Bereich der unterkühlten Schmelze

Wie im unrelaxierten Zustand, so ist auch im Bereich der unterkühlten Schmelze mehr freies Volumen vorhanden als im relaxierten Zustand. Daher kann man annehmen, daß die Diffusion oberhalb der Glasübergangstemperatur nicht mit den gleichen Parametern beschreibbar ist wie die im glasartigen Zustand. Eventuell ändert sich beim Überschreiten der Temperatur  $T_g$  der Diffusionsmechanismus.

## 3.3 Diffusion in amorphen metallischen Legierungen

### 3.3.1 Experimentelle Befunde

#### 3.3.1.1 Thermische Diffusion

Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen lassen sich in den folgenden Punkten zusammenfassen:

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion kann mittels einer Arrheniusbeziehung nach Gleichung (3.10) beschrieben werden.

Es existiert eine ausgeprägte Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der atomaren Größe des diffundierenden Teilchens; so liegt bei der gleichen Temperatur der Diffusionskoeffizient kleiner Tracer bis zu mehrere Größenordnungen über dem von großen Atomen, z. B. in  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  [58].

Die Aktivierungsenthalpie steigt mit zunehmendem Atomradius, wobei die absoluten Werte vergleichbar denen in kristallinen Materialien sind.

Der Präexponentialfaktor  $D_0$ , der sich in kristallinen Metallen kaum unterscheidet und bei etwa  $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  liegt, überdeckt in amorphen Legierungen etwa 15 Größenordnungen. Zudem besteht ein Zusammenhang zwischen dem Präexponentialfaktor und der Aktivierungsenthalpie, d. h. je größer die Aktivierungsenthalpie, desto höher liegt auch der Wert für  $D_0$ .

Oberhalb der Glasübergangstemperatur knickt die Arrheniusgerade ab zu höheren Steigungen hin<sup>1</sup>. Nach Ergebnissen für das fünfkomponentige System ZrTiCuNiBe ist die Stärke der Steigungsänderung abhängig von der Zusammensetzung und der Tracergröße [60–62].

### 3.3.1.2 Druck- und Massenabhängigkeit

Der Isotopieeffektparameter in amorphen Materialien ist gering, er liegt zwischen  $E=0$  und  $0.1$  [63–66]; dieses gilt für alle bisher untersuchten Materialien.

Das Bild der Druckabhängigkeit ist nicht so einheitlich: zum einen findet man verschwindend geringe Werte, vornehmlich in Metall-Metalloid-Gläsern. Dort lag das Aktivierungsvolumen in  $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{40}\text{B}_{21}$  [65],  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$  [67] und  $\text{Co}_{76.7}\text{Fe}_2\text{Nb}_{14.3}\text{B}_7$  [68] bei ca.  $0 \Omega$ . Auf der anderen Seite allerdings sind durchaus beträchtliche Abhängigkeiten beobachtet worden, insbesondere für Kobalt in  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y$  mit Werten um  $1 \Omega$  [69].

### 3.3.1.3 Bestrahlungsinduzierte Diffusion

Bestrahlungsinduzierte Diffusion ist in einer Reihe von amorphen Legierungen gefunden worden (siehe [70]), insbesondere auch in NiZr [57]. Dabei ist in einigen Fällen eine Verringerung der Aktivierungsenthalpie im bestrahlten Fall gegenüber dem unbestrahlten gefunden worden (in NiZr [57] und in  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$  [71]), in anderen jedoch nicht (in  $\text{Pd}_{74}\text{Cu}_6\text{Si}_{20}$  [72] und  $\text{Co}_{58}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$  [73]).

In NiZr steht der normalisierte Diffusionsparameter in einem linearen Verhältnis zu  $\sqrt{\dot{\phi}}$ , was auf eine Rekombination der erzeugten Defekte hinweist, siehe Abschnitt 3.2.4. Es wurde abgeschätzt, daß jeder Defekt vor der Rekombination mehr als 2000 Sprünge machen muß, damit die beobachtete Diffusionsverstärkung erklärt werden kann [57, 70].

## 3.3.2 Modelle zur Diffusion

### 3.3.2.1 Kinetische Theorie

Die Struktur von Schmelzen und metallischen Gläsern ist ähnlich, daher kann man versuchen, die Diffusionsmechanismen in jenen auf diese zu übertragen. Sieht man eine

---

<sup>1</sup>Eine Literaturstelle [59] berichtet vom entgegengesetzten Effekt für Eisen in  $\text{Mg}_{60}\text{Ni}_{25}\text{Nd}_{15}$ .



Flüssigkeit als komprimiertes Gas an und überträgt die kinetische Gastheorie entsprechend, so erhält man eine Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von [74]

$$D \sim T^{\frac{3}{2}} \quad (3.30)$$

Dieses ist zwar für Metallschmelzen gültig, nicht aber für die Diffusion in amorphen Metallen; hier ist ebenfalls die Arrheniusbeziehung (3.10) gültig.

### 3.3.2.2 Freies-Volumen-Modell

Das Freie-Volumen-Modell beschreibt ursprünglich die Dynamik in Flüssigkeiten [75] und den Übergang Schmelze-Glas [76]. Die Dichte einer Flüssigkeit ist geringer als die des Festkörpers, d. h. es ist ein überschüssiges Volumen vorhanden (siehe auch Abbildung 2.4). Dieses kann durch zufällige Dichtefluktuationen lokal agglomerieren und eine Lücke kritischer Größe  $v^*$  bilden, in die ein benachbartes Atom springen kann. Die Bewegung ist somit nicht thermisch aktiviert, so daß der Diffusionskoeffizient von der Wahrscheinlichkeit abhängt, daß die Umverteilung des freien Volumens zu einer Lücke der Größe  $v^*$  führt:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\gamma v^*}{v_f(T)}\right) \quad (3.31)$$

Der Faktor  $\gamma$  liegt zwischen 0.5–1 und berücksichtigt, daß das gleiche Volumen mehreren Atomen zur Verfügung steht [77].  $v_f$  ist das mittlere freie Volumen mit einer Temperaturabhängigkeit

$$v_f(T) = \bar{\alpha} \bar{v} (T - T_0) \quad (3.32)$$

wobei  $T_0$  die Temperatur ist, bei der das freie Volumen verschwindet;  $\bar{\alpha}$  ist der mittlere thermische Ausdehnungskoeffizient,  $\bar{v}$  das mittlere Atomvolumen.

Überträgt man dieses Modell auf metallische Gläser, so geht man von einem thermisch aktivierten Sprung aus [78], der eine Anlauffrequenz  $\nu_0$  und eine Aktivierungsenergie  $Q$  beinhaltet, die zu einer Temperaturabhängigkeit der Art

$$D = g \langle r^2 \rangle \nu_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\gamma v^*}{\bar{\alpha} \bar{v} (T - T_0)}\right) \quad (3.33)$$

führt, mit einem Geometriefaktor  $g$  und einer mittleren Sprungweite  $\langle r^2 \rangle$ . Dieses ist kein reines Arrheniusverhalten gemäß Gleichung (3.10), bei einem beschränkten Temperaturbereich diesem allerdings sehr ähnlich.

Für die Druckabhängigkeit interessant ist die Überlegung in [79], daß, wenn das mittlere freie Volumen  $v_f$  die einzige druckabhängige Variable ist, das Aktivierungsvolumen gegeben ist durch

$$\Delta V = \gamma \frac{RT}{B} \frac{\Omega}{v_f} \frac{v^*}{v_f} \quad (3.34)$$

mit dem Kompressionsmodul  $B$ . Zwar ist der erste Faktor,  $\gamma RT/B$ , relativ klein ( $0.001 \Omega$ – $0.01 \Omega$ ), der zweite jedoch kann relativ groß werden, da das mittlere freie Volumen deutlich kleiner ist als das kritische freie Volumen und das mittlere Atomvolumen,  $v_f \ll v^*$ ,  $\Omega$ . Somit widerspricht eine beobachtete Druckabhängigkeit der Diffusion nicht dem Freie-Volumen-Modell.

### 3.3.2.3 Modenkopplungstheorie

Die wesentliche Größe in der Modenkopplungstheorie ist die Dichteautokorrelationsfunktion [80,81]. Bei der Betrachtung der Relaxation von Dichtefluktuationen stellt man fest, daß bei der Abkühlung Atome im „Käfig“ der nächsten Nachbarn zunehmend länger festgehalten werden, bis sie bei einer kritischen Temperatur  $T_c$  darin eingefroren werden. Damit ist auch das viskose Fließen mit der Temperaturabhängigkeit

$$D \propto (T - T_c)^\gamma \quad (3.35)$$

nicht mehr möglich. Unterhalb von  $T_c$  wechselt der Diffusionsmechanismus zu thermisch aktivierten, kollektiven Sprüngen. Die kritische Temperatur  $T_c$  entspricht allerdings nicht der Glasübergangstemperatur  $T_g$ , sondern liegt ca. 30–150 K höher [77].

### 3.3.2.4 Aktivierungsenthalpie

In ungeordneten Systemen sind die Aktivierungsenthalpien in der Regel nicht einheitlich, d. h. die zu überwindenden Potentialbarrieren weisen eine gewisse Verteilung auf. Zudem sind auch die Sprungweiten und -richtungen unterschiedlich; deren Variationen wirken sich allerdings kaum auf die Aktivierungsenthalpie aus [82], sondern vielmehr auf den Präexponentialfaktor. Verschieden hohe Potentialbarrieren haben folgenden Einfluß [82–84]:

Unterschiedlich hohe Sattelpunktenergien bei gleichen Ruhelageenergien (*random-barrier*) führen zu erhöhten Diffusionskoeffizienten, da hohe Barrieren umgangen werden können; bei zunehmenden Zeiten wird diese Möglichkeit jedoch eingeschränkt, so daß der Diffusionskoeffizient zeitabhängig ist. Bei gleich hohen Sattelpunkten und unterschiedlich tiefen Ruhelageenergien (*random-trap*) sinkt der Diffusionskoeffizient aufgrund eines möglichen Einfangs der Atome in tiefen Potentialtälern.

Reale amorphe Strukturen sind durch ein gemischtes Modell, d. h. eine Kombination beider vorhergehender Fälle beschreibbar. Bei kurzen Zeiten nivellieren sich die beiden Einflüsse, wohingegen bei längeren Zeiten die Fallen in ihrer Wirkung überwiegen.

Dieses wird nicht beobachtet, da nur ein relativ kleines Temperatur-Zeit-Fenster in den Diffusionsexperimenten zugänglich ist. Falls die Diffusion kollektiv abläuft, ist nicht nur eine Aktivierungsenthalpie entscheidend, sondern eine Reihe von Aktivierungsenthalpien bzw. die Mittelung über diese.

### 3.3.2.5 Molekulardynamische Simulationen

Die Bewegung von Atomen kann verfolgt werden, wenn die Newtonschen Bewegungsgleichungen für diese über einen gewissen Zeitraum mit sehr kleinen Zeitschritten (um  $10^{-15}$  s [85]) gelöst werden. Dazu ist es erforderlich, die interatomaren Wechselwirkungen zu kennen, die durch geeignete Potentiale, z. B. Lennard-Jones- oder Hausleitner-Hafner-Potentiale [86], beschrieben werden können. Da diese Berechnungen sehr aufwendig sind, werden sie zumeist nur für eine Gruppe von einigen hundert bis tausend Atomen durchgeführt über kurze Zeiträume von insgesamt einigen zehn Nanosekunden. Diese Zeit ist erheblich kürzer als die von realen Experimenten, so daß keine langreichweitige Diffusion verfolgt werden kann, sondern nur Sprünge über einige Atomabstände. Zudem ist zur Simulation von Temperaturabhängigkeiten eine deutlich höhere Abkühlrate erforderlich ( $10^{12}$ – $10^{10}$  K/s), da die Zeit zur Einstellung eines neuen Gleichgewichtes ebenfalls einige Nanosekunden beträgt [10].

Die Ergebnisse der Simulationen bestätigen die Vorhersagen der Modenkopplungstheorie, d. h. den Übergang vom viskosen Fließen zu Sprungprozessen bei einer kritischen Temperatur [85]. Wie diese Sprünge aussehen, liegt am untersuchten Material; in  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  bewegen sich die Nickel-Atome vornehmlich über Einzelsprünge fort, während sie sich in  $\text{Ni}_{80}\text{Zr}_{20}$  kollektiv bewegen [85], und zwar ring- und kettenartig. Dieses wird initiiert durch lokale Dichtefluktuationen und hinterläßt keine Quasi-Leerstellen [87].

### 3.3.3 Problemstellung

Wie aus den im vorhergehenden geschilderten experimentellen Beobachtungen und möglichen Modellen zur Diffusion ersichtlich, sind mehrere Diffusionsmechanismen in amorphen Metallen vorstellbar.

Für die Beteiligung von Defekten sprechen das Auftreten von bestrahlungsinduzierter Diffusion sowie eine starke Größenabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, ähnlich der in  $\alpha\text{-Zr}$  und  $\alpha\text{-Ti}$ . Die deutliche Druckabhängigkeit im System  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y$  kann ebenfalls in dieser Weise erklärt werden, und ferner wurde in [88] aus dem Auftreten von Poren bei der Interdiffusion amorpher  $\text{NiZr}$ -Trilagen im Falle, daß beide Komponenten diffundieren, auf lokalisierte fehlstellenartige Defekte geschlossen.

Auf der anderen Seite ist ein kleiner Isotopieeffektparameter ein deutliches Anzeichen für eine kollektive Bewegung der Atome. Zudem wird auf diesem Wege die Variation des Präexponentialfaktors  $D_0$  über einige Größenordnungen über die Änderung der Entropie gedeutet [89, 90].

Die eigenen Untersuchungen an einem speziellen System können weder die bisherigen Widersprüche der Messungen in den anderen Systemen aufklären, noch endgültig den vorherrschenden Diffusionsmechanismus enträtseln. Insbesondere die Deutung der Ergebnisse im Hinblick auf einen möglichen Diffusionsprozeß kann nur spekulativ sein, zumal nicht vergessen werden darf, daß die Druck- und Massenabhängigkeit nur dann

hinreichend interpretiert werden können, wenn man von Analogie mit den Verhältnissen in kristallinen Materialien ausgeht. Werden die verschiedenen Teiluntersuchungen (siehe Abschnitt 1) allerdings an *einem* Legierungssystem durchgeführt, können zumindest die Ergebnisse der Einzelbereiche auf ihre Konsistenz untereinander überprüft werden.

Im Vergleich mit den früheren Arbeiten kann als weiterer wesentlicher Punkt eine Annahme in der Erklärung der Resistenz der Massivgläser gegenüber der Kristallisation kontrolliert werden. Es wurde vielfach postuliert, z.B. [7, 91], daß es durch eine hohe Packungsdichte der Atome in den Massivgläsern zu einer verlangsamten Diffusion kommt, siehe Abschnitt 2.3.1. Mag dieses auch einleuchtend erscheinen, so fehlt bisher ein eindeutiger experimenteller Beweis. Zur Überprüfung bieten sich somit Diffusionsmessungen in einer amorphen binären Legierung und in einem Massivglas an. Da Massivgläser aus lediglich drei Komponenten existieren, sollten sich entsprechende Effekte bei der Addition eines geeigneten Elementes (nach den Kriterien in Abschnitt 2.3.1) zu der binären Legierung zeigen.

Von näherem Interesse wird dabei sein, inwieweit sich die beobachtete Größenabhängigkeit der Diffusion in binären Legierungen bei den ternären Legierungen wiederfindet. Sollte sich ein Unterschied zeigen, so müßte dessen Ausmaß davon abhängen, wie nah die Zusammensetzung der Legierung dem Bereich der höchsten Glasbildungsfähigkeit entspricht.

## 4 Amorphe $\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{Al}_z$ -Legierungen und deren Herstellung

Aus den mittlerweile zahlreichen Systemen metallischer Massivgläser, die auf den in Kapitel 2.3.1 vorgestellten Kriterien basieren, war eine Auswahl zu treffen. Um eine annähernd systematische Änderung der Zusammensetzung durchführen zu können, ist es sinnvoll, eine Legierung mit wenigen, d. h. drei Komponenten auszuwählen. Eine Reihe von metallischen Legierungen bietet sich an, insbesondere auf Lanthanoiden, Magnesium und Zirkonium basierende in den Systemen Ln-Al-TM, Mg-TM-Ln und Zr-Al-TM (Ln=Lanthanoid, TM=Übergangsmetall) [92].

Das System  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{Al}_z$  wurde gewählt, da sich mit den vorhandenen Atomgrößendifferenzen (siehe Tabelle 4.1) von 15 % (Ni-Al) bzw. 12 % (Al-Zr) und den negativen Mischungsenthalpien (Meßwerte in [93, 94]) zum einen eine große Temperaturdifferenz  $\Delta T$  erreichen läßt. Somit sind auch Messungen im Bereich der unterkühlten Schmelze möglich. Zum anderen bildet diese Legierung, zusammen mit dem ähnlichen CuZrAl, die Basis für das Massivglas ZrCuNiAl, das von den Metall-Metall-Systemen die höchste Glasbildungstendenz besitzt [95, 96]. Zudem existieren zu  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{Al}_z$  neben den beiden im folgenden Abschnitt 4.1 genannten Arbeiten einige experimentelle Daten zur Kristallisation [97–99], Struktur [100], Kalorimetrie [30] und Oxidation [101, 102], sowie die erwähnte Arbeit zu MD-Simulationen [10]. Von den zweikomponentigen Systemen gehört NiZr zu den bestuntersuchten, z. B. hinsichtlich der thermischen [16, 58, 103–106], der druckabhängigen [69, 104] und der bestrahlungsinduzierten Diffusion [57, 107], sowie bezüglich MD-Simulations-Arbeiten, z. B. [85, 108].

### 4.1 Das System $\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{Al}_z$

#### 4.1.1 Glasübergangs- und Kristallisationstemperatur

Wesentliche Charakteristika dieses Systems sind in [91, 92] dargestellt, gemessen an mittels des Schmelzspinnverfahrens hergestellten Proben. Der Zusammensetzungsbereich, in dem dort amorphe Legierungen herstellbar waren, ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Der Hauptanteil liegt im wesentlichen im zirkoniumreicheren, aluminiumärmeren Gebiet mit einer kleineren Ausnahme bei sehr Zr-armen, Al-reichen Zusammensetzungen.

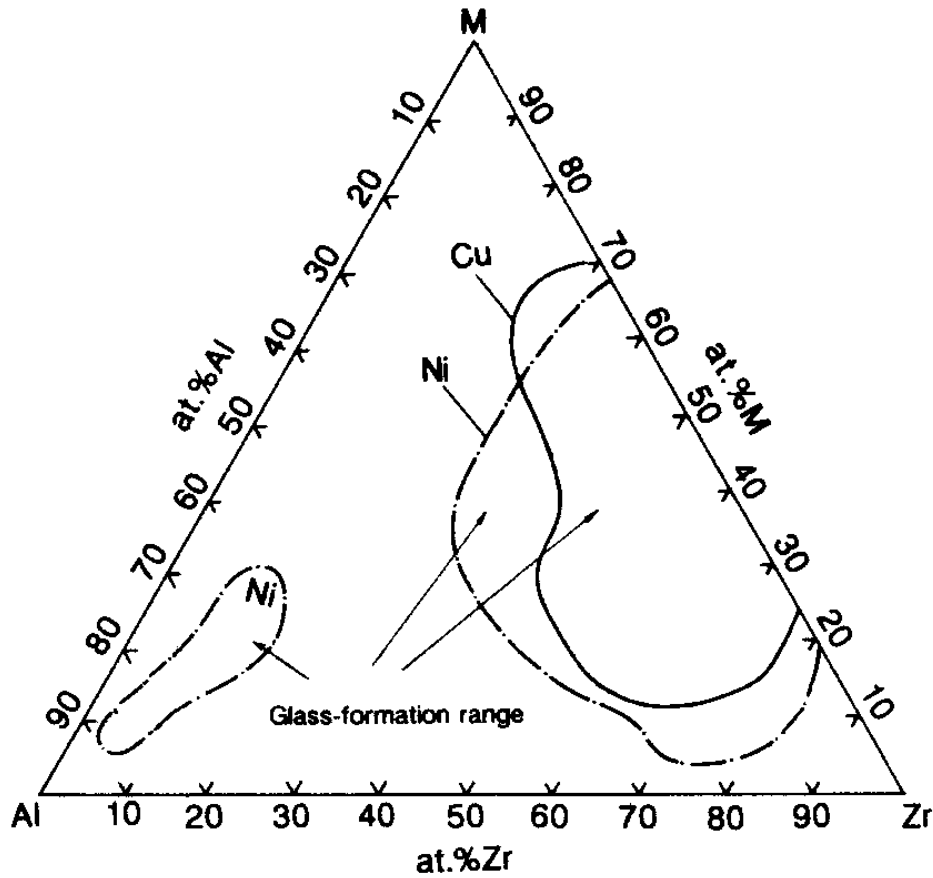


Abbildung 4.1: Bildungsbereich der amorphen Phase in Ni-Zr-Al und Cu-Zr-Al, aus [92]

Zu beachten ist, daß der Bildungsbereich der amorphen Phase bei Herstellung mittels verschiedener Verfahren unterschiedlich sein kann [18]; jedoch liegt in diesem Fall der Bereich von besonderem Interesse, d. h. der mit einer großen Temperaturspanne zwischen Glasübergangstemperatur und Kristallisationstemperatur, natürlich innerhalb der in Abbildung 4.1 gegebenen Grenzen. Dieser konzentriert sich auf die Nachbarschaft von  $\text{Ni}_{25}\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}$ , siehe Abbildung 4.2.

Die Obergrenze des zugänglichen Temperaturbereichs für Diffusionsuntersuchungen wird festgelegt durch die Kristallisationstemperatur, die im oben erwähnten Hauptgebiet grob gesprochen auf Linien konstanten Nickel-Gehaltes zu Zirkonium-ärmeren Zusammensetzungen hin ansteigt. Der genaue Verlauf mit der Zusammensetzung findet sich in Abbildung 4.3. Für  $\text{Ni}_{25}\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}$  beispielsweise liegt die Kristallisationstemperatur bei

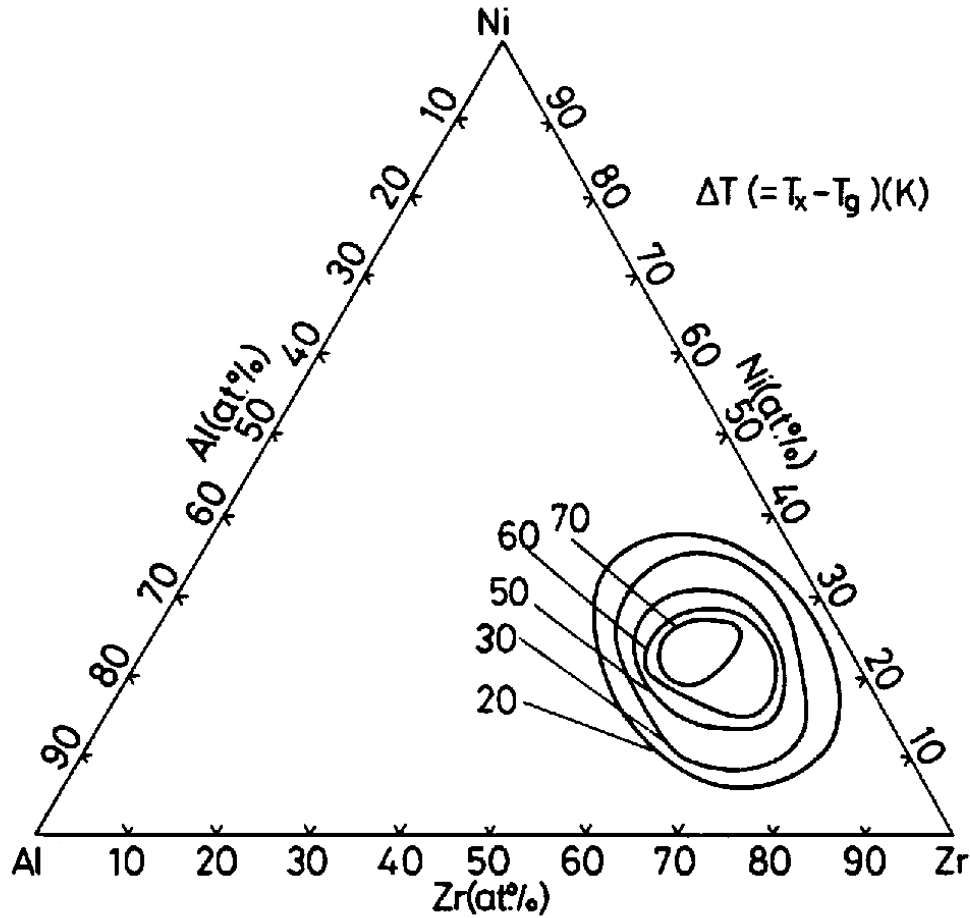


Abbildung 4.2: Temperaturspanne  $\Delta T$  zwischen  $T_g$  und  $T_x$  für  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{Al}_z$ , aus [92]

circa 760 K, die Glasübergangstemperatur demnach bei etwa 680 K.

#### 4.1.2 Kristallisation

Neben einer Vielzahl von binären kristallinen Phasen sind im System  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{Al}_z$  bisher acht ternäre kristalline Phasen bekannt [109]; Abbildung 4.4 gibt eine Übersicht über deren Lage im ternären Phasendiagramm. [97, 98] fanden, daß amorphe Legierungen der Art  $(\text{Zr}_{0.64}\text{Ni}_{0.36})_{1-x}\text{Al}_x$  je nach Aluminium-Gehalt hauptsächlich als  $\text{Zr}_2\text{Ni}$  und  $\text{ZrNi}$  kristallisieren. Von  $\text{Ni}_{25}\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}$  wird berichtet [101], es kristallisiere bevorzugt als eine der ternären Phasen, nämlich  $\text{Ni}_1\text{Zr}_6\text{Al}_2$ , wohingegen in [99] zwei ternäre Phasen,

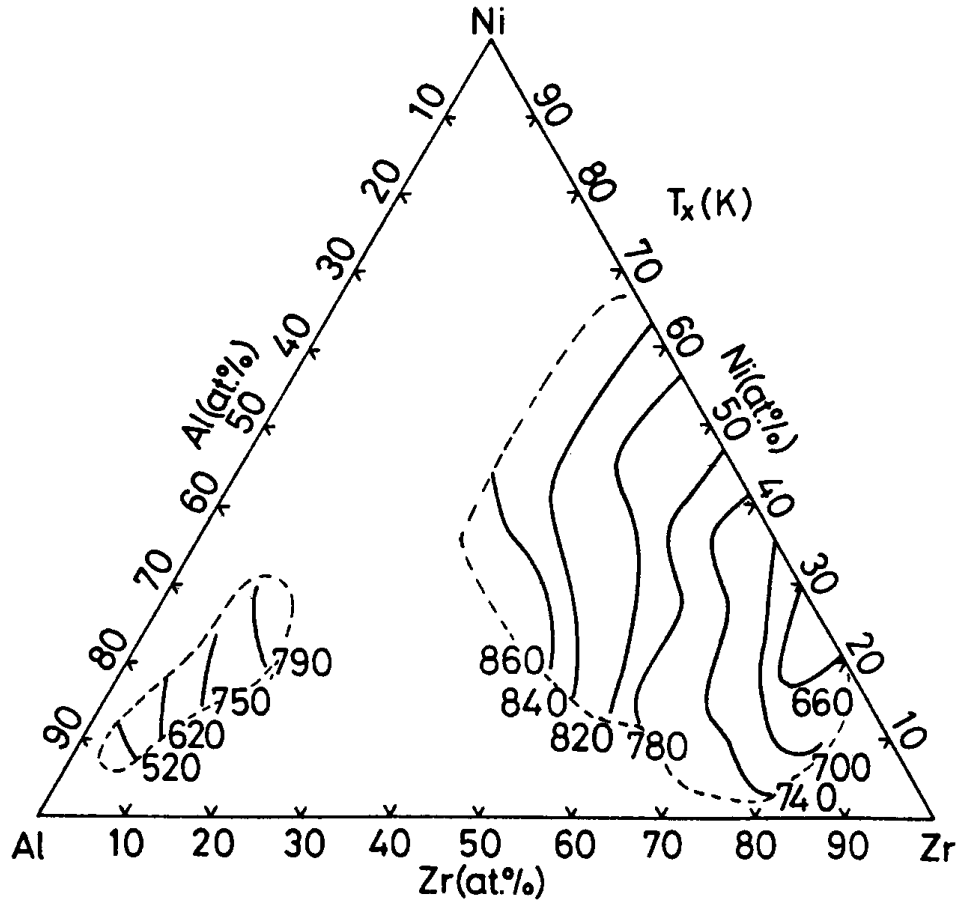


Abbildung 4.3: Kristallisationstemperatur von  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{Al}_z$ , aus [92]

ebenfalls  $\text{Ni}_1\text{Zr}_6\text{Al}_2$  sowie  $\text{Ni}_4\text{Zr}_5\text{Al}_1$ , beobachtet wurden.

Wenn auch die angegebenen Werte für die Kristallisationstemperatur und die Glasübergangstemperatur von einigen Parametern wie der Heizrate bei der Messung [110] oder auch vom Sauerstoffgehalt der Proben abhängen [111], so sind die Literaturwerte dennoch im folgenden als Bezugsgrößen genommen. Messungen zur Bestimmung der beiden Temperaturen z.B. mittels DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) erfordern eine Trennung der Schicht vom Substrat (zur Probengeometrie siehe Abschnitt 4.3.3) und relativ hohe Probenmengen, sind somit nicht standardmäßig durchführbar.



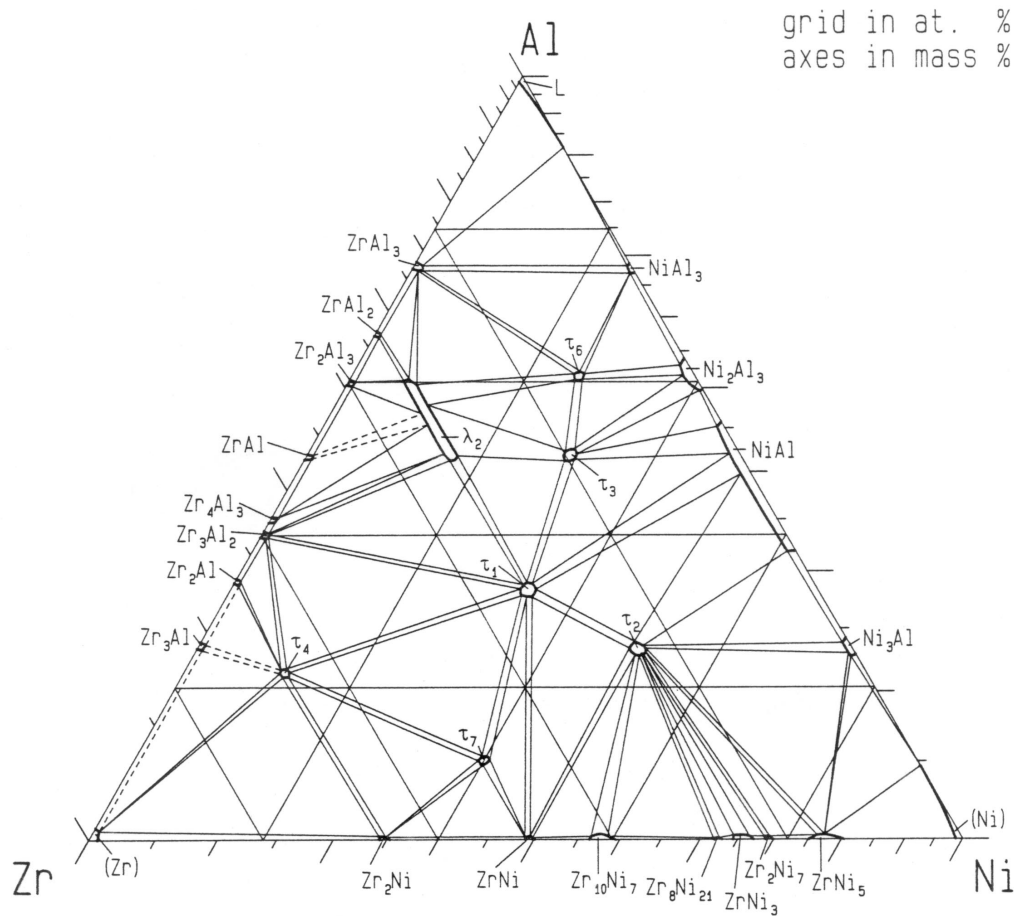


Abbildung 4.4: Phasendiagramm von  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{Al}_z$  bei 800 °C, aus [109]

## 4.2 Wahl der Traceratome

Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, die Selbstdiffusion oder die Fremddiffusion zu messen. Um im Falle der Selbstdiffusion zwischen den Atomen der Matrix und denen, deren Verlauf man verfolgen möchte, zu unterscheiden, verwendet man entweder radioaktive oder angereicherte Isotope. Für Ni und Zr existieren zwar radioaktive Isotope mit einer geeigneten Halbwertszeit ( $^{63}\text{Ni}$  und  $^{95}\text{Zr}$  [13]), allerdings nicht für Al. Daneben ist die Verwendung von radioaktiven Materialien in der MBE (siehe Abschnitt 4.3.1) aufgrund von Rückständen an Blenden und Shuttern bedenklich, so daß ein direkter Einbau

des Tracers nicht während der Schichtherstellung erfolgen kann.

Die Verwendung von angereicherten Isotopen scheitert ebenfalls am Aluminium, das nur ein natürliches Isotop ( $^{27}Al$ ) besitzt. Abgesehen davon kann generell, je nach Höhe des natürlichen Vorkommens des Isotopes, die Auswertung des Diffusionsprofils durch die mangelnde Dynamik, d. h. den hohen Signaluntergrund, erschwert werden.

Bei der Untersuchung der Fremddiffusion ist darauf zu achten, daß zum einen die diffundierenden Spezies den Bestandteilen des Systems möglichst chemisch ähnlich sein sollten, denn man möchte durch die Fremddiffusion letztlich Aufschlüsse über die Selbstdiffusion gewinnen. Zum anderen ist es aufgrund der im NiZr-System beobachteten Größenabhängigkeit der Diffusion [58] notwendig, Tracer auszuwählen, deren Atomgrößen einen weiten Bereich umfassen und zwischen den Extrema der Legierungskomponenten Nickel und Zirkonium liegen (siehe Tabelle 4.1). Daneben ist es für die Untersuchung des Isotopieeffektes hilfreich, wenn die Atome Isotope mit großen Massedifferenzen besitzen.

Untersuchungen, in denen Fremd- und Selbstdiffusion verglichen wurden, haben gezeigt, daß in  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  [13] und in NiZr [70] Kobalt und Nickel sowie auch Zirkonium und Hafnium ähnlich schnell diffundieren. Sie weisen nur geringe Größenunterschiede auf und sind chemisch ähnlich, so daß die Fremdatome als Substituenten für die Selbstdiffusion einsetzbar sind. Das Aluminium kann am ehesten durch das Titan ersetzt werden [112]. Alle bisherigen Untersuchungen zeigten, daß das Verhalten des Tracers im wesentlichen durch seine Atomgröße bestimmt wird.

Tabelle 4.1: Atomgröße und vorhandene Isotope der eingesetzten Tracer im Vergleich zu den Legierungskomponenten

| Element | Atomradius / nm | Isotope (Massenzahlen)       |
|---------|-----------------|------------------------------|
| Ni      | 0.124           |                              |
| Co      | 0.125           | 59                           |
| Fe      | 0.127           | 54, 56, 57, 58               |
| Cu      | 0.128           | 63, 65                       |
| Al      | 0.143           |                              |
| Ti      | 0.147           | 46, 47, 48, 49, 50           |
| Hf      | 0.158           | 174, 176, 177, 178, 179, 180 |
| Zr      | 0.160           |                              |

### 4.3 Herstellung amorpher $\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{Al}_z$ -Legierungen

Von den gängigen Verfahren, amorphe metallische Proben herzustellen, die in Abschnitt 2.1 vorgestellt wurden, bietet sich im Rahmen dieser Arbeit die Kondensation von Metaldämpfen an. So kann z. B. die Zusammensetzung der Probe einfach variiert werden, eine hohe Reinheit ist gewährleistet, und daneben kann bei der Herstellung der Probe so gleich die Diffusionsgeometrie der Dünnschichtlösung (Gleichung (3.5)) entsprechend angepaßt werden. D. h. wenn auch mit dieser Materialklasse Proben in größeren Dimensionen als früher möglich sind – für  $\text{Ni}_{25}\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}$  beträgt die maximale Probenausdehnung in der limitierenden Dimension 30 mm [7] –, so sind für die Diffusionsuntersuchungen dünne Schichten hinreichend.

#### 4.3.1 Molekularstrahlepitaxie

Die Molekularstrahlepitaxie (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE) läßt eine genaue Kontrolle der Wachstumsbedingungen zu. Präzise einstellbar sind sowohl die Zusammensetzung als auch deren Änderung – im Idealfall auf atomarer Ebene [113].

Bei dieser Technik werden die Ausgangsmaterialien im Ultrahochvakuum (UHV) verdampft und auf einem Substrat aufgefangen. Der Vorgang der Schichtbildung spielt sich weit entfernt vom thermischen Gleichgewicht ab; wichtig sind die kinetischen Prozesse auf der Oberfläche. Ein auftreffendes Atom kann, bevor es sich auf einer bestimmten Position festsetzt, auf der Oberfläche diffundieren. D. h. der entscheidende Parameter bei der Herstellung von (ein)kristallinen oder amorphen Proben ist die Substrattemperatur. Zur Herstellung von Einkristallen wird diese möglichst hoch gewählt, für amorphe Schichten hingegen wird die Probe, sofern notwendig, mit flüssigem Stickstoff oder auch Helium gekühlt. Einige Systeme, darunter das für diese Arbeit gewählte, bieten den Vorteil, daß sich amorphe Proben bei Raumtemperatur herstellen lassen. So liegt die kritische Abkühlrate für  $\text{Ni}_{25}\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}$  bei ungefähr 10 K/s, siehe Abbildung 2.5 und [7].

Kristalline Schichten besitzen drei Moden des Wachstums auf Oberflächen, darunter auch das Inselwachstum [113]. Letzteres wird bei der Herstellung amorpher Schichten keine Rolle spielen, da hierzu eine Bewegung der Oberflächenatome hin zu bereits bestehenden Inseln notwendig ist. Da die Beweglichkeit aber stark eingeschränkt ist, ist davon auszugehen, daß die hergestellten Schichten sehr glatt sein werden.

Typische Aufdampfzeiten liegen in der MBE bei etwa einer Monolage pro Sekunde. Durch Shutter mit kurzen Ansprechzeiten vor den einzelnen Quellen können die entsprechenden Komponenten ausgeblendet werden, so daß im Prinzip Übergänge im Bereich einer Monolage erreichbar sind. Unterschiedliche Zusammensetzungen ergeben sich je nach dem Verhältnis der Raten der einzelnen Atom- oder Molekularstrahlen, unter der Berücksichtigung der Dichten und molaren Massen.

Die im *Fachgebiet Dünne Schichten* vorhandene MBE-Anlage verfügt über drei Elektronenstrahlquellen (*e-guns*), d. h. die sich in einem wassergekühlten Tiegel befindenden

Materialien werden durch Beschuß mittels eines hochenergetischen (7 kV) Elektronenstrahles erhitzt. Die einzelnen Raten werden während der Verdampfung über Schwingquarze mit einer Genauigkeit von 0.1 Å/s kontrolliert. Somit ist die unabhängige Verdampfung von drei Materialien möglich. Um diese Zahl auf vier zu erhöhen, war als Ergänzung im Rahmen dieses Projektes eine Hochtemperatur-Effusionszelle beschafft worden. Deren Einsatzfähigkeit war jedoch stark behindert durch mannigfaltige Probleme, die vom Hersteller nicht zufriedenstellend gelöst werden konnten, so daß in der ersten Hälfte der Arbeit auf die Verdampfung von Legierungen zurückgegriffen werden mußte.

Die Dampfdrücke von Nickel und Zirkonium sind allerdings so unterschiedlich bei gegebener Temperatur (siehe Tabelle 4.2), daß sich deren Verhältnis bei der Verdampfung einer Ni-Zr-Legierung bereits innerhalb einer Schicht von 200 nm Dicke deutlich ändert [114]. Somit blieb nur – da eine Quelle für den Tracer reserviert war – die Variante, eine Ni-Al-Legierung zu verwenden. Die Unterschiede im Dampfdruck dieser beiden Komponenten sind geringer als beim Vergleich von Nickel zu Zirkonium, allerdings dennoch nicht gänzlich vernachlässigbar. Dabei darf natürlich nicht vergessen werden, daß mit einer Ni-Al-Legierung eine unabhängige Variation des Aluminium- und Nickelanteiles nicht bzw. nur durch die Verwendung zahlreicher Legierungen unterschiedlicher Zusammensetzung realisierbar ist. Zum Einsatz kamen unter einer Argonatmosphäre hergestellte Legierungen im nominellen Verhältnis  $Ni_1Al_1$ ,  $Ni_2Al_1$ ,  $Ni_3Al_1$  und  $Ni_8Al_1$ .

Tabelle 4.2: Temperaturen (in K) für Dampfdrücke (in Torr), nach [115]

| Material | $10^{-8}$ | $10^{-7}$ | $10^{-6}$ | $10^{-5}$ | $10^{-4}$ | $10^{-3}$ | $10^{-2}$ | $10^{-1}$ | $10^{-0}$ |
|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Al       | 958       | 1015      | 1085      | 1160      | 1245      | 1355      | 1490      | 1640      | 1830      |
| Ni       | 1200      | 1270      | 1345      | 1430      | 1535      | 1655      | 1800      | 1970      | 2180      |
| Zr       | 1755      | 1855      | 1975      | 2110      | 2260      | 2450      | 2670      | 2930      | 3250      |

Eine genauere Kontrolle der Schichtzusammensetzung war möglich, nachdem eine vierte, *rod-fed e-gun* vorhanden war, die ab Mitte 1999 einsatzbereit war. Diese arbeitet nach dem gleichen Prinzip wie die anderen Elektronenstrahlverdampfer; das Material allerdings wird in Stangenform zugeführt. Somit ist im Gegensatz zur Effusionszelle keine Limitation der verdampfenden Materialien hinsichtlich der erreichbaren Temperatur gegeben. Nach einigen Umbauarbeiten für den Betrieb der vierten Quellen und einer Änderung der Substratposition während der Bedampfung ist die Homogenität der Schichten über den kompletten Bereich eines 3"-Wafers bezüglich Dicke und Zusammensetzung in [116] nochmals überprüft worden.

Ein Vorteil der Herstellung im UHV ist die Reinheit der Proben. Der Druck in der Anlage liegt unter  $10^{-9}$  mbar, bei der Verdampfung um  $1 \cdot 10^{-8}$  mbar. Kontaminationen

durch das Restgas, die die Diffusion beeinflussen könnten, sind gering. Die Reinheit der Ausgangsmaterialien (laut Herstellerangaben) ist in der Tabelle 4.3 wiedergegeben; sie entspricht der in [91] verwendeten, bzw. liegt etwas höher. Das Zirkonium ist weitestgehend hafniumfrei, so daß im Falle des Hafniums als Tracer eine hinreichende Signaldynamik gewährleistet ist, d. h. kein hohes Untergrundsignal vorhanden ist.

Tabelle 4.3: Reinheit der verwendeten Materialien in %

| Material | Reinheit    |
|----------|-------------|
| Ni       | 99.999      |
| Al       | 99.999      |
| Zr       | 99.9        |
| Tracer   | 99.95–99.99 |

#### 4.3.2 Steuerung der MBE-Anlage

Wenn auch nicht für das Verständnis wichtig, so sei doch kurz die Steuerung der MBE-Anlage erläutert, da deren Programmierung einen nicht unerheblichen Teil der Arbeit beanspruchte.

Die Realisierung erfolgte mittels der graphischen Programmiersprache *LabVIEW* [117]. Die Ansteuerung der Schichtdickenmeßgeräte der Schwingquarze ist realisiert durch eine *GPB*-Schnittstelle (IEEE488.2) [118], während die Shutter über eine *DAQ*-Karte [119] gesteuert werden. Einbeziehen lassen sich die drei ratengesteuerten Elektronenstrahlverdampfer sowie eine weitere, manuell geregelte Quelle (Effusionszelle bzw. *rod-fed e-gun*).

Das Programm besteht aus einer Folge von Unterprogrammen, die einzelnen Aufgaben, z. B. Einstellung der Kontrollparameter, Zusammenstellung des Schichtaufbaues und Kontrolle der Verdampfung, zugeordnet sind. Der Herstellungsprozeß ist nunmehr im wesentlichen computergesteuert.

Zuerst erfolgt die Einstellung aller Parameter der Schichtdickenmeßgeräte, wie Aufheizraten, Kontrollparameter der PID-Regelschleife, sowie Materialangaben wie Dichte etc., ggf. anhand gespeicherter Parameterdateien, die sich aber auch manuell ändern lassen.

Das nächste Unterprogramm berechnet nach der Eingabe der Ratenverhältnisse der einzelnen Quellen die entsprechende Zusammensetzung der Schicht oder schlägt für ein gewünschtes Verhältnis der Komponenten Raten innerhalb einer einstellbaren Genauigkeit vor. Aus den Einzelschichten kann eine Abfolge zusammengestellt werden, die die Erstellung von Multilagen unter Variation der beteiligten Komponenten, ihrer Raten und der Schichtdicke ermöglicht.

Danach wird die Leistung der beteiligten Quellen entsprechend der eingegebenen Raten hochgeregelt und bei hinreichender Konstanz der Verdampfungsraten die Herstellung der Schichten gestartet, d. h. die oben erstellte Abfolge abgearbeitet. Die aufgezeichneten Raten und Schichtdicken des gesamten Prozesses, je vier Datensätze pro Sekunde, können abgespeichert werden, um z. B. eventuelle kurzfristige Ratenabweichungen in einem aufgenommenen Tiefenprofil der erstellten Schicht nachverfolgen zu können.

In seiner jetzigen Form ist die Anlagensteuerung wesentlich komplexer und flexibler als in der ursprünglichen Form, die in [120] beschrieben ist.

### 4.3.3 Probengeometrie

Eine Dünnschichtgeometrie (siehe Abbildung 4.5) bietet ideale Voraussetzungen für Diffusionsuntersuchungen. Neben der oben erwähnten einfachen variablen Herstellung, existieren bei dieser Anordnung keine scharfen Grenzflächen oder Diffusionsbarrieren, die die Bewegung des Tracers behindern könnten, dessen Konzentrationsverlauf gegeben ist durch Gleichung (3.5). Daneben sind Proben mit identischem Aufbau sowohl für thermische als auch für Bestrahlungsversuche geeignet. Je nach den Anforderungen und experimentellen Gegebenheiten erfolgte im Laufe der Arbeit eine leichte Variation der Schichtstruktur, z. B. eine Erhöhung der Dicke der äußeren Schicht, die bei der Wärmebehandlung dem Restgas ausgesetzt ist und unter Umständen durch Oxidation die freie Ausbreitung des Tracers behindert. Einige Proben wurden [103] folgend mit zwei Tracerschichten in etwa 100 nm Abstand versehen.

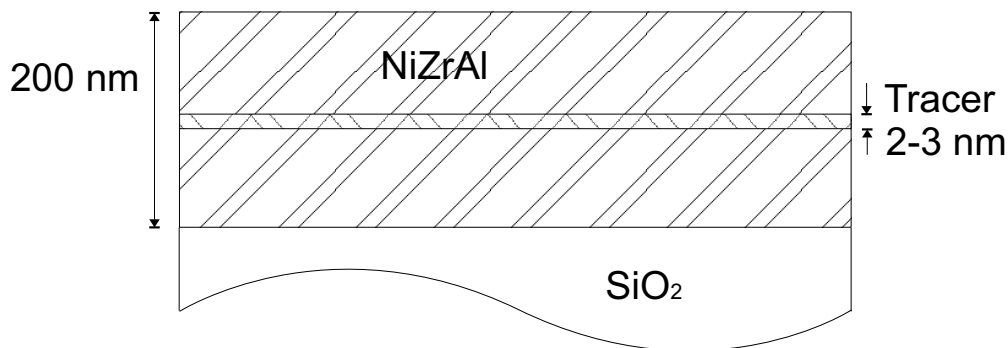


Abbildung 4.5: Aufbau der hergestellten Proben in der Seitenansicht, schematisch

### 4.3.4 Substrat

Das Substrat sollte folgende Bedingungen erfüllen (mit absteigender Priorität):

- atomar glatt
- Diffusionsbarriere gegenüber dem metallischen Glas
- Größe entsprechend dem maximal nutzbaren Probendurchmesser der MBE (3")
- leicht teilbar
- preiswert
- gleicher Wärmeausdehnungskoeffizient wie die aufgebrachte Schicht
- geringe atomare Masse, um die Auswertung des Aluminiumsignales der Schicht mittels RBS zu erleichtern (siehe 5.4.2.1)

Aus den ersten Punkten, insbesondere aus der Größe, die bei 3" die Untersuchung der kompletten Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten eines Elementes an derselben Probe ermöglicht, folgt die Verwendung von Siliciumwafern, die mit einer ca. 100 nm dicken Oxidschicht versehen sind. Diese dient als Diffusionsbarriere, verhindert also eine Interdiffusion von Substrat und metallischer Schicht. Solange die elektrische Leitfähigkeit keine Rolle spielt – wie in diesem Fall – sind Oxide als Diffusionsbarrieren weit verbreitet [121]. Zwar ist bekannt, daß Zirkonium mit dem Silicium des Siliciumdioxids zu einem Silicid reagieren kann [122], allerdings erst bei deutlich höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten als sie hier Verwendung finden.

Zu beachten ist, daß aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schicht und des Substrates Spannungen entstehen können, die die Diffusion beeinflussen. In [123] wurde gezeigt, daß sich der Diffusionskoeffizient in NiZr-Schichten auf einem NaCl-Substrat im Vergleich zu einem Saphir-Substrat um bis zu eine Größenordnung erhöht. Für diese Arbeit ist oxidiertes Silicium als Substrat gewählt worden, da es in den meisten anderen Untersuchungen ebenfalls verwendet wurde und so die Vergleichbarkeit gewahrt bleibt. Gänzlich ausschließen läßt sich ein Effekt bei gleichem Substrat allerdings nicht, da sich bei unterschiedlicher Zusammensetzung der Schichten deren Ausdehnungskoeffizient ändert.

## 5 Untersuchungsmethoden

Vor der eigentlichen Abhandlung der Untersuchung der Zusammensetzung (Abschnitt 5.4) und Struktur (5.3) sowie der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten (5.5) sei kurz auf die experimentellen Verfahren zur Diffusionsglühung (5.1) sowie der Ionenbestrahlung (5.2) eingegangen.

### 5.1 Diffusionsglühungen

#### 5.1.1 Glühungen zur thermischen Diffusion

##### 5.1.1.1 UHV-Glühungen

Die Diffusionsglühungen erfolgten in einem im *Fachgebiet Dünne Schichten* gebauten UHV-Ofen, dessen Einzelheiten in [114] abgebildet sind. Bis zu vier Proben werden auf unabhängigen, über eine Wasserkühlung entkoppelten Kupferträgern eingespannt. Die Heizung der Kupferblöcke ist realisiert über eingelassene, spiralförmig gewickelte Metallmantel-Heizleiter, wodurch eine Temperatur der Halter bis zu 750 °C erreicht werden kann, die über an den Kupferblöcken angebrachte Thermoelemente gemessen wird. Die Gleichmäßigkeit der Temperatur über den kompletten Halter ist in [114] nachgewiesen worden. Typische Heizraten liegen bei 10 °C in der Minute, wobei die Regulierung der Temperatur vier PID-Regler übernehmen. Der Druck im UHV-Ofen liegt bei etwa  $10^{-8}$  mbar. Dieser Ofen wurde für Temperaturen von 200–425 °C genutzt, bei Diffusionszeiten zwischen 900 und ca.  $1.2 \cdot 10^6$  s. Es stellte sich heraus, daß bei Kombinationen von kurzen Zeiten und hohen Temperaturen die ermittelten Diffusionskoeffizienten stark streuten, d. h. insbesondere zu deutlich tieferen Werten abwichen als bei der Extrapolation der Daten von niedrigeren Temperaturen zu erwarten war. Daher wurde für hohe Temperaturen auf eine andere Methode zurückgegriffen.

##### 5.1.1.2 Kurzzeitglühungen

Für Glühzeiten im Bereich von einigen Minuten ist eine Vorrichtung angeraten, die höhere Heizraten erlaubt und die Temperatur der Probe direkt mißt. Aus diesem Grunde wurde für Untersuchungen nahe und oberhalb der Glasübergangstemperatur ein anderes Verfahren verwendet: In einem *Rapid Thermal Processing*-Ofen der Firma AST am



*Institut für Anorganische Chemie* der *Universität Frankfurt* wurde mittels UV-Licht die Probe geheizt. Deren Temperatur wird dabei über ein Pyrometer gemessen. Da die Proben zu geringe Abmessungen für die Tragehalterungen aus Glas besaßen, wurden sie auf einen oxidierten Silicium-Wafer gelegt. Um Temperaturdifferenzen zwischen der Unterlage und den Proben durch eine unterschiedliche Reflektivität (Metallschicht bzw. Silicium-Wafer) zu vermeiden, wurden die Proben mit der Schichtseite nach unten, d. h. dem Wafer zugewandt, erhitzt. Dieses hilft gleichzeitig, eine Oxidation der Schichten zu vermeiden, da diese Glühungen nicht im Vakuum, sondern unter Schutzgas (Argon) stattfanden. Der Temperaturbereich lag bei 390–480 °C, mit einer Heizrate von 15 K/s, der Zeitbereich zwischen 120 und 1200 s.

Die Austauschbarkeit beider Öfen wurde durch Wärmebehandlungen an gleichen Proben bei derselben Temperatur überprüft. Dabei entsprachen die Ergebnisse für die ermittelten Diffusionskoeffizienten der Proben aus dem RTP-Ofen den Höchstwerten derer aus dem UHV-Ofen. D. h. die Wärmeübertragung im UHV-Ofen ist wie oben vermutet bei höheren Temperaturen unzuverlässig.

### 5.1.2 Glühungen unter Hochdruck

Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der Diffusion wurde die Hochdruckzelle am *Institut für Metallforschung* der *Westfälischen Wilhelms-Universität Münster* genutzt. Hierin wird der Druck über komprimiertes Argon-Gas übertragen, das über eine Kapillare in einen Hohlzylinder geleitet wird. Hierin befindet sich ein Kupferrohr, das, von einem Heizdraht umwickelt, als Heizung fungiert. Innen folgt ein Keramikrohr, in dem in einem Tiegel die Probe liegt; an jenem ist ein Thermoelement befestigt. Die Temperatur ist auf  $\pm 2$  K reproduzierbar, der erreichbare Druck beträgt 0.6 GPa. Zum genauen Aufbau der Hochdruckzelle siehe die ausführliche Beschreibung in [13, 124].

## 5.2 Ionenbestrahlung

Die Bestrahlung mit Krypton-Ionen erfolgte an der *University of Illinois at Urbana-Champaign*. Durch eine Simulation der Bestrahlung mittels des Programmes *trim* [125] wurde die Anzahl der erzeugten Leerstellen pro Ion und Ångstrom ermittelt. Wenn auch Leerstellen nur für kristalline Materialien eindeutig definiert sind, so sind die in der Simulation erhaltenen Ergebnisse dennoch ein Maß für die mit der Tiefe übertragene Energie.

Wie aus Abbildung 5.1 zu ersehen, ist die Verteilung der erzeugten Leerstellen bei einer Energie von 1 und 2 MeV nicht allzu verschieden auf beiden Seiten des Tracers (um 1600 Å). Die leichten Schwankungen im Verlauf sind auf die mangelnde Statistik wegen der geringen Zahl der Ionen (einige Tausend) zurückzuführen; der Abfall zum Ende hin ist bedingt durch die Nichtberücksichtigung des Substrates wegen programm-interner Beschränkungen der Anzahl der Probenelemente. Die Leerstellenverteilung ist

mit einer Energie von 350 keV, die für einige Vorversuche an der *GSI* verwendet wurde, deutlich asymmetrischer.

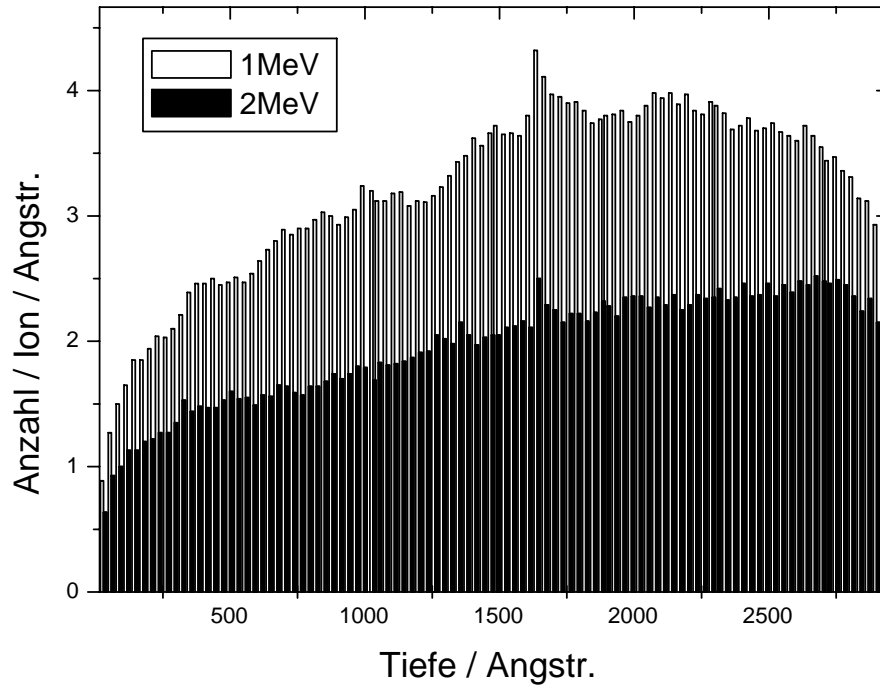


Abbildung 5.1: Simulation der Anzahl der erzeugten Leerstellen bei der Bestrahlung von  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  mit Kr-Ionen einer Energie von 1 bzw. 2 MeV

Der Krypton-Ionenstrahl wurde über die Probe gerastert, um einen homogenen Ionenfluß zu gewährleisten. Um eine lokale Aufheizung durch den Ionenstrahl zu vermeiden, wurde zum einen der Strahldurchmesser durch eine Maske mit einem Durchmesser von 3 mm über der Probe begrenzt, und zum anderen eine geringe Stromstärke (von 100–115 nA) gewählt. Der Druck betrug dabei etwa  $10^{-7}$  mbar; die Heizung der Probe geschah über eine Widerstandsheizung ähnlich 5.1.1.1.

### 5.3 Untersuchung der Amorphizität

Beim Nachweis der Amorphizität bedient man sich in der Regel Beugungsmethoden. Strahlen bzw. Teilchen mit geringer Wellenlänge werden an der Probe gebeugt, wobei Interferenzen des gebeugten Strahles für charakteristische Intensitätsmaxima bei bestimmten, d. h. festen Atomabständen z. B. zwischen einzelnen Atomebenen sorgen. Ist keine weitreichende Ordnung vorhanden, so erhält man ein diffuses, breites Maximum der Intensität, das dem mittleren Atomabstand zuzuordnen ist.

#### 5.3.1 Röntgendiffraktometrie

Die Eindringtiefe von Röntgenstrahlen in einem Festkörper beträgt mehrere  $\mu\text{m}$ . Daher kann zur Analyse von Dünnschichten nicht mit der üblichen Bragg-Brentano-Geometrie ( $\theta/2\theta$ ) gearbeitet werden, bei der Strahlquelle und Detektor jeweils um einen Winkel  $\theta$  zur Probe bewegt werden. Durch die geometrische Anordnung ist hierbei gewährleistet, daß die gebeugte Röntgenstrahlung immer in den Detektor fokussiert wird. Eine Erhöhung der Oberflächenempfindlichkeit läßt sich erreichen, wenn die Röntgenstrahlen unter einem flachen Winkel ( $0.5\text{--}3^\circ$ ) eingestrahlt werden. So stammt z. B. für  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  bei einem Einfallswinkel von  $1^\circ$  ca. 75 % der gebeugten Strahlung aus einer Tiefe von weniger als 300 nm [126]. Um zu gewährleisten, daß bei dieser Geometrie nur unter einem Winkel von  $2\theta$  gebeugte Strahlung in den Detektor eintritt, wird vor diesem ein Sollerspalt positioniert.

Die Beugungssignale eines Kristalles werden mit abnehmender Größe desselben breiter; die Größe  $L$  kleiner Kristallite kann bei gegebener Wellenlänge  $\lambda$  bestimmt werden aus der Breite des Maximums bei halber Höhe,  $B$ , und dem Winkel seines Maximalwertes,  $\theta$  [127]:

$$B = \frac{0.9\lambda}{L\cos\theta} \quad (5.1)$$

Für  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{Al}_z$  ist, wie in  $(\text{Zr}_{0.64}\text{Ni}_{0.36})_{1-x}\text{Al}_x$  [98], ein breites Beugungssignal bei einem Winkel  $2\theta$  von etwa  $35\text{--}40^\circ$  zu erwarten, gefolgt von einem kleineren bei ca.  $60\text{--}65^\circ$ .

#### 5.3.2 Transmissionselektronenmikroskopie

Die zweite Methode, die üblicherweise zur Überprüfung der Amorphizität eingesetzt wird, ist die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Da an den eigenen Proben keine Messungen durchgeführt wurden, sei auf Einzelheiten dieser Technik verzichtet und nur erwähnt, daß gegenüber der Röntgendiffraktometrie der Nachweis von Kristalliten empfindlicher ist, die analysierte Fläche hingegen kleiner. TEM-Untersuchungen an einigen Proben sind jedoch in [114] durchgeführt worden.

## 5.4 Zusammensetzung

### 5.4.1 Allgemeines

Insbesondere bei der Schichtherstellung unter Verwendung von Legierungen, siehe Abschnitt 4.3.1, entspricht der Anteil der einzelnen Komponenten der Proben nicht genau der gewünschten Zusammensetzung, so daß eine Überprüfung notwendig ist. Weitere Einschränkungen liegen in einem nicht beliebig genau einstellbaren Ratenverhältnis der einzelnen Quellen und in der Bestimmung des Faktors, der das Verhältnis der Raten am Schwingquarz und an der Probe beschreibt. Daher ist bei allen Schichten eine Kontrolle der Zusammensetzung notwendig, die mit hinreichender Genauigkeit über die Rutherforddrückstreu-Spektroskopie (*Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS*) ausgeführt werden kann.

### 5.4.2 Rutherforddrückstreuung

Der Energieverlust eines Teilchens ist beim elastischen Zusammenstoß mit einem anderen abhängig von den Massen der beiden Stoßpartner. Daher läßt sich aus der Energieverteilung eines rückgestreuten, anfangs monoenergetischen Teilchenstrahles (im allgemeinen leichter Elemente wie Wasserstoff oder Helium) sowohl auf die in der Probe vorhandenen Elemente als auch auf deren Tiefenverteilung zurückschließen.

#### 5.4.2.1 Massenerkennung

Ein sich bewegendes Teilchen der Masse  $M_1$  überträgt bei einem Stoß mit einem ruhenden Teilchen ( $M_2$ ) einen Teil seiner Energie auf dieses. Das Verhältnis der Energien vor ( $E_0$ ) und nach ( $E_1$ ) dem Stoß

$$K = \frac{E_1}{E_0} \quad (5.2)$$

definiert den kinematischen Faktor  $K$ . Dieser – und damit der Energieverlust – ist neben dem Streuwinkel  $\theta$  allein abhängig von der Größe der beteiligten Massen [128]:

$$K = \left( \frac{\sqrt{1 - \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 \sin^2 \theta} + \frac{M_1}{M_2} \cos \theta}{1 + \frac{M_1}{M_2}} \right)^2 \quad (5.3)$$

Die Höhe des Signales, das einem Element  $M_2$  zugeordnet werden kann, ist proportional zu seiner atomaren Dichte  $\rho$  und zum Streuquerschnitt  $\sigma$ . Da der differentielle Wirkungsquerschnitt  $d\sigma/d\Omega$  zu der Massenzahl  $Z_2$  des gestoßenen Teilchens in quadratischer Form proportional ist (*Rutherford-Formel*),

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E \sin^2 \frac{\theta}{2}} \right)^2 \quad (5.4)$$

ergibt sich eine bessere Eignung für den Nachweis schwerer Elemente. Somit ist bei den  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{Al}_z$ -Proben ein Signal mit deutlich höherer Intensität für Zirkonium zu erwarten, für Aluminium ein recht geringes.

Die Genauigkeit, mit der die Zusammensetzung einer Probe ermittelt werden kann, liegt bei etwa 1 %. Die zu erwartende Massenauflösung ist eher gering, d. h. die Signale zweier Massen mit geringen Masseunterschieden werden sich überlappen. Das Signal eines Tracers aus Kobalt z. B. wird sich in der Meßkurve überlagern mit dem des ähnlich schweren Nickel (Isotope der beiden Elemente siehe Tabelle 4.1).

### 5.4.2.2 Tiefeninformation

Ein direkter Stoß mit einem Probenatom unter nahezu völliger Umkehrung der Richtung ist ein recht unwahrscheinliches Ereignis, siehe Gleichung (5.4). Weitaus häufiger treten Energieverluste auf, die auf Wechselwirkungen mit auf dem Weg liegenden Elektronenwolken (elektronischer Energieverlust) oder auf Streuungen an Atomen unter kleinem Winkel (nuklearer Energieverlust) zurückzuführen sind. Diese Ereignisse führen zu einer kontinuierlichen Energiereduktion, so daß Teilchen, die in größerer Tiefe gestreut werden – und damit einen längeren Weg zurücklegen –, eine geringere Energie haben als solche, die an der Oberfläche reflektiert werden. Die Tiefenauflösung liegt bei ca. 15 nm, kann allerdings durch Wahl eines größeren Einfallswinkels erhöht werden.

Unter Kenntnis eines der beiden Parameter Schichtdicke und Dichte kann man den anderen mittels RBS bestimmen. Da die Dichte der hergestellten Proben nicht genau bekannt ist, wurde auf ein anderes Verfahren zur Schichtdickenbestimmung zurückgegriffen, siehe Abschnitt 5.6. Mit den so ermittelte Werten kann dann mittels der RBS-Daten die Dichte determiniert werden.

## 5.5 Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

### 5.5.1 Allgemeines

Es existieren zahlreiche Methoden, die sich zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten eignen; zu unterscheiden ist hierbei zwischen *direkten* und *indirekten* Verfahren [54]. Während die direkten Methoden unmittelbar auf dem Fickschen Gesetz basieren, stützen sich die indirekten auf Phänomene, die durch die thermisch aktivierte Bewegung der Atome beeinflusst sind, z. B. Relaxationszeiten. Dabei sind diese Methoden sensitiv für nur einige atomare Sprünge. Als Beispiele seien Relaxationsmethoden, beruhend auf dem Snoek- oder dem Zenereffekt, oder nukleare Methoden wie NMR (*Nuclear Magnetic Relaxation*) oder die Mößbauerspektroskopie genannt. Zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten ist allerdings die Kenntnis weiterer Parameter, wie z. B. der Sprunglänge oder des Korrelationsfaktors, notwendig.

Dahingegen erfolgt mit den erstgenannten Methoden eine direkte Messung eines Diffusionsflusses oder einer Konzentrationsverteilung bzw. eines Integrals darüber. Dabei sind die gemessenen Diffusionswege größer als atomare Distanzen; daher auch bisweilen die Bezeichnung *makroskopische* Methoden. Beispiele sind Schichtenteilungs- bzw. Sputterverfahren oder hochenergetische Meßverfahren.

### 5.5.2 Einschränkungen

Eine erste Einschränkung in der Wahl der möglichen Untersuchungsmethode liefert die zu erwartende Größe des Diffusionskoeffizienten in amorphen Metallen; dieser liegt, um einen typischen Wert anzugeben, bei etwa  $10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$ , woraus sich mit typischen Diffusionszeiten von einigen Stunden eine Verbreiterung der anfänglichen Konzentrationsverteilung um einige Nanometer ergibt; d. h. die erforderliche Tiefenauflösung der eingesetzten Technik muß in diesem Bereich liegen.

Den hochenergetischen Meßverfahren, Nukleare Reaktionsanalyse (*NRA*) und RBS, inhärent ist eine Limitation hinsichtlich der nachweisbaren Elemente: RBS eignet sich eher für den Nachweis schwerer Elemente in einer leichten Matrix (siehe Abschnitt 5.4.2). Für leichtere Tracer wie Titan ist die Nachweisempfindlichkeit nicht sehr hoch. *NRA* hingegen ist eher für noch leichtere Elemente geeignet.

Damit reduzieren sich die möglichen Methoden auf Sputterverfahren. Bei der Herstellung wurde der Einsatz von radioaktiven Atomen ausgeschlossen, siehe Abschnitt 4.2, so daß nur noch die Sekundärionenmassenspektrometrie (*SIMS*) und die Augerelektronenspektroskopie (*AES*) verbleiben. Aufgrund der Sensitivität [129], der Verfügbarkeit und der Möglichkeit, Isotope zu messen für die Bestimmung des Isotopieeffektparameters, fiel die Wahl auf die SIMS, deren Charakteristika im folgenden erläutert werden.

### 5.5.3 Sekundärionenmassenspektrometrie

#### 5.5.3.1 Prinzip

Die Sekundärionenmassenspektrometrie nutzt die Tatsache, daß sich aus einer Oberfläche unter Ionenbeschuß Teilchen herauslösen, deren geladener Anteil sich massensepariert nachweisen läßt.

Trifft ein Teilchen mit einer Energie von einigen keV auf eine Oberfläche auf, so wird es in der Regel in diese eindringen und seine Energie durch eine Reihe von Stößen an die umgebenden Atome abgeben. Durch Ausbildung einer Stoßkaskade erfolgt eine Durchmischung der obersten Atomlagen, die dazu führen kann, daß Teilchen aus einem Bereich von ein bis drei Monolagen Tiefe aus der Oberfläche emittiert werden (*Sputtern*). Durch deren Nachweis kann man Informationen über die Zusammensetzung der Probe erhalten. Unter beständigem Beschuß wird kontinuierlich Material abgetragen, so daß mit fortschreitender Zeit auch tiefere Regionen analysiert werden können. Aus diesem Prinzip ergeben sich bereits die Hauptcharakteristika dieser Technik: eine hohe

Tiefenauflösung, hohe Nachweisgrenzen und ein großer dynamischer Bereich. Da zum Nachweis der emittierten Teilchen diese massensepariert werden müssen, bedient man sich nur des geladenen Anteils; dieser allerdings ist zum einen relativ gering ( $10^{-6}$  bei Verwendung von Edelgas als Primärion [130]), zum anderen hängt er sehr stark von der Zusammensetzung der Probe ab (*Matrixeffekt*), was eine Quantifizierung oftmals verhindert [131].

Bei dem für diese Arbeit genutzten, im *Fachgebiet Chemische Analytik* vorhandenen Instrument handelt es sich um eine *Cameca 5f*, ein Sektorfeldgerät, das die Massenseparation über eine Kombination eines elektrischen und eines magnetischen Feldes durchführt. Dadurch bedingt ergeben sich einige Einschränkungen; z. B. können verschiedene Massen nur nacheinander nachgewiesen werden, und bei hoher Massenauflösung sinkt die Transmission.

### 5.5.3.2 Konversion von Tiefenprofilen

Die Tiefenverteilung eines oder mehrerer Elemente erhält man durch die Aufnahme der Intensität der den einzelnen Massen zugeordneten Signale im Verlaufe der Zeit. Mit beständigem Beschuß wird kontinuierlich die Oberfläche abgetragen, so daß sich eine Tiefeninformation ergibt. Hierbei entsteht allerdings das Problem der Konversion von dem erhaltenen Intensitäts-Zeit- in (das eigentlich interessierende) Konzentrations-Tiefenprofil.

#### Konversion Zeit-Tiefe

Ist die Sputterrate  $\dot{z}$  konstant, so ist die Umrechnung der Sputterzeit  $t$  in die Tiefe  $z$  gegeben durch

$$z(t) = \dot{z} t \quad (5.5)$$

Die Sputterrate kann bestimmt werden durch das Ausmessen des Sputterkraters nach der Messung durch eine geeignete Methode wie z. B. mit einem Profilometer oder durch Zuordnung von Signalverläufen zu den entsprechenden Gegebenheiten in bekannter Tiefe (Erreichen des Substrates oder ähnliches). Zu beachten ist, daß sich die Sputterrate dabei nicht ändern darf, was aber in der Regel bei Variationen in der Zusammensetzung der Probe der Fall ist. Dann gilt

$$z(t) = \int^t \dot{z}(t) dt \quad (5.6)$$

wobei entweder  $z(t)$  oder  $\dot{z}(t)$  in situ bestimmt werden müssen.

Angewendet auf die in Abschnitt 4.3.3 vorgestellte Probengeometrie bedeutet dieses, daß Gleichung (5.5) gültig ist, wenn man annimmt, daß der Tracer eine zu vernachlässigende Störung darstellt. Dieses ist gerechtfertigt, da der Tracer mit einer Anfangsbreite von etwa 2–3 nm nur ein Prozent der Gesamtdicke der Schicht ausmacht. Zudem beträgt

die Konzentration des Tracerelementes nur etwa 25 %, so daß zu erwarten ist, daß sich die Sputterraten nicht allzu sehr ändern. Für die wärmebehandelten Proben ist die Breite zwar größer, dafür aber die Konzentration geringer.

Um den typischen Anfangseffekt einer sich ändernden Abtragsrate bis zur Einstellung eines Sputtergleichgewichtes zu umgehen, kann man die Tiefeneichung anhand der Charakteristika Tracerposition (Maximum der Intensität des Tracersignales) und Substrat (Anstieg des Substratsignales) durchführen. Zu berücksichtigen ist dabei allerdings, daß das Maximum einer dünnen Zwischenschicht durch den Meßprozeß selbst, d. h. durch das mittels des Beschusses erzeugte Mischen in der Probe immer etwas verschoben sein wird [132]. Die Auswirkung beider Effekte auf die Tiefeneichung ist allerdings gering. Eine Erhöhung der Genauigkeit wird in [103] beschrieben durch den Einbau zweier Tracer in hinreichendem Abstand, für die die Verschiebung gleich sein wird und sich somit kompensiert.

### Konversion Intensität-Konzentration

Dieser Teil der Konversion ist im allgemeinen der schwierigste, läßt sich dennoch zumindest in eine Formel verdichten, die sogenannte „SIMS-Gleichung“ [133]:

$$I^{\pm}(A) = I_p Y_{tot} c(A) \alpha^{\pm}(A) f^{\pm}(A) \quad (5.7)$$

Für ein Element  $A$  ist dessen Intensität  $I$  gegeben zum einen durch dessen Konzentration  $c(A)$ , allerdings des weiteren auch durch den Primärionenstrom  $I_p$ , die Sputterausbeute  $Y_{tot}$ , die Ionisierungswahrscheinlichkeit  $\alpha^{\pm}(A)$  und einen instrumentellen Faktor  $f^{\pm}(A)$ . Sind der Primärionenstrom und die übrigen Gerätefaktoren wie die Transmission etc. konstant, so ist es insbesondere die Ionisierungswahrscheinlichkeit, die bei Erreichen einer Grenzschicht – oder allgemein bei Änderung der Konzentration – um über einen Faktor  $10^3$  schwanken kann.

Demzufolge ist im allgemeinen nicht damit zu rechnen, daß sich ein Konzentrationsverlauf bei einer SIMS-Messung auch als ein Intensitätsprofil gleichen Aussehens wiederfinden läßt. Allein, es existiert ein Ausnahmefall, und zwar ein (sehr dünner) Tracer – in einer Tiefe größer als 50 Å – in einer amorphen oder einkristallinen Matrix, deren Hauptkomponenten homogen verteilt sind [134]. Dieses trifft auf die vorliegende Probengeometrie zu, siehe Abbildung 4.5. Dünne Tracer werden in der Literatur als Standard zur Demonstration von Tiefenauflösungen verwendet, z. B. [130, 135].

Da die absolute Konzentration des Tracers zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten nicht relevant ist, kann das Intensitätssignal direkt zur Auswertung herangezogen werden.

### 5.5.3.3 Tiefenauflösung

Um die Änderungen der Tracerbreite von wenigen Nanometern nachweisen zu können, bedarf es einer hohen Tiefenauflösung. Für diesen Begriff existieren mehrere Definitionen,



von denen die einfachste – wenn auch nicht immer anwendbare – der minimale Abstand zweier perfekter deltaförmiger Schichten ist, der noch zur Trennung im erhaltenen Profil ausreicht [130]. Ersatzweise werden die Halbwertsbreite bzw. die Tiefe  $\Delta z$ , innerhalb derer das Signal von 84 % auf 16 % seines Maximalwertes fällt, angegeben; in letzter Zeit wird auch gerne die Steigung der beiden Flanken des Profils in logarithmischer Darstellung verwendet (*decay length*, unterteilt in *up slope* und *down slope*) [135].

Grundsätzlich tragen drei Effekte zu der erreichbaren Tiefenauflösung bei [130, 131]:

1. Probenbeschaffenheit
2. Instrumentelle Faktoren
3. Wechselwirkung der Primärionen mit dem Target

### Probenbeschaffenheit

Hierunter fallen die „Perfektheit“ der Tracerschicht, sowie die Oberflächentopographie. In Abschnitt 4.3.1 wurde beschrieben, daß die Schichten höchstwahrscheinlich glatt aufwachsen, wodurch sowohl die Zwischenschicht scharf ausgebildet als auch die Probenoberfläche glatt sein müßten.

Unter Beschuß kann sich allerdings die Oberfläche der Probe zunehmend aufrauen. Dieser Effekt tritt vornehmlich bei kristallinen Proben auf, da die Sputterrate von der kristallographischen Orientierung abhängt. Bei amorphen Proben und in geringen Tiefen sollte dieser Effekt somit keine Rolle spielen; jedoch wird behauptet, daß anfänglich amorphe metallische Proben während der Messung eine Textur ausbilden können [130]<sup>1</sup>. Aufschluß über die Signifikanz dieses Effektes geben Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop (*Atomic Force Microscope*, *AFM*) innerhalb der Sputterkrater, womit die Oberflächenrauigkeit ermittelt werden kann.

### Instrumentelle Faktoren

Gegen die Hauptbeiträge zu diesem Punkt sind bereits Gegenmaßnahmen von der Herstellerseite getroffen, indem zum einen der Primärionenstrahl ein Massenfilter durchläuft und zum anderen ein sog. *gating* möglich ist, d. h. es werden nur Ionen aus dem inneren Bereich des Kraters berücksichtigt. Zudem wird der Strahl über die Probe gerastert, um Auswirkungen einer inhomogenen Stromdichte zu unterdrücken.

### Wechselwirkung der Primärionen mit dem Target

Selbst bei idealen Proben (und idealen Instrumenten) führen die Auswirkungen des Ionenbeschusses zu einer Verschlechterung der Tiefenauflösung. Vor allem die Durchmischung ist hier zu nennen, die der entscheidende Faktor bis zu Tiefen von etwa  $1\text{ }\mu\text{m}$  ist [130, 131].

Für eine optimierte Tiefenauflösung gelten folgende Richtlinien:

---

<sup>1</sup>Für die Aussage „*initially amorphous, or very-fine-grain polycrystalline, metal targets may develop texture*“ wird in [130] nur eine Quelle für polykristallinen Materialien [136] angegeben.

- niedrige Primärionenenergie
- hohe Masse der Primärionen
- hoher Einfallswinkel<sup>2</sup>

Die Umsetzung ist bei der *Cameca 5f* etwas diffizil: Der Einfallswinkel ist fest vorgegeben durch die geometrische Anordnung und die gewählten Energien; als Primärionen stehen grundsätzlich Sauerstoff, Argon und Cäsium zur Verfügung. Zwar hat Cäsium die höchste Masse, jedoch ist zum einen systembedingt die erreichbare Energie beim Nachweis von negativen Ionen, wie er für Cs angebracht ist, deutlich höher (im Normalfall 14.5 keV), zum anderen ist die Ionisierungs- und damit Nachweiswahrscheinlichkeit für Metalle bei der Verwendung von Sauerstoff (und der Detektion von positiven Sekundärionen) um einige Größenordnungen höher [131].

Die Standardmeßbedingungen sind 12,5 kV Beschleunigungsspannung der Primärionen bei einem Probenpotential gegenüber dem Sekundärteil von 4,5 kV, somit effektiv 8 kV. Die so zu erwartende Tiefenauflösung liegt sicherlich nicht an der unteren Grenze des Stands der Technik. Allein, die Fokussierung des Ionenstrahles wird mit abnehmender Energie zunehmend problematisch, und auch der erreichbare Primärionen-Strom sinkt. Daher wurden die Messungen in der Regel mit einer Energie von 8 kV durchgeführt.

### Profilform

Ein anfangs ca. 3 nm breiter Tracer wird in einem Tiefenprofil nicht in dieser Form vorzufinden sein, wie oben (Abschnitt 5.5.3.3) erläutert wurde. Da zumindest die gemessene Form gaußähnlich ist, kann die Auswertung nach Gleichung (3.9) erfolgen. Zusätzlich ist die Breite der gemessenen Intensitätsverteilung größer als 3 nm. Der Verbreiterungseffekt ist allerdings auch bei den Messungen der wärmebehandelten Proben vorhanden, wird also durch Auswertung der Differenz der Breiten zumindest teilweise kompensiert.

Das genaue Aussehen des Profils läßt sich beschreiben mittels der Faltung einer gaußförmigen Verteilung

$$\frac{B}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma^2}\right) \quad (5.8)$$

und zwei exponentiellen Steigungen [137]:

$$A \begin{cases} \exp\left(\frac{z-z_0}{\lambda_{up}}\right) & z < z_0 \\ \exp\left(\frac{-(z-z_0)}{\lambda_{down}}\right) & z > z_0 \end{cases} \quad (5.9)$$

Dieses ist zwar keine reine Gaußform, läßt sich aber unter Vernachlässigung der abfallenden Flanke ( $z > z_0$ ) hinreichend gut durch einen Gaußfit anpassen.

---

<sup>2</sup>gemessen gegenüber der Probennormalen

## 5.6 Experimenteller Ablauf

Die Proben wurden entsprechend Abschnitt 4.3 als dünne Schichten auf einem oxidierten Silicium-Wafer mit 3" Durchmesser hergestellt. Nach der Überprüfung der Amorphizität mittels Röntgendiffraktometrie wurde der Wafer geteilt in Stücke mit ca. 0.5–1 cm Kantenlänge. Diese wurden einer Wärmebehandlung unterzogen, mittels der in Abschnitt 5.1 geschilderten Verfahren, bzw. zusätzlich mit Ionen bestrahlt (Abschnitt 5.2). Anschließend wurde ein Teil der Proben auf eventuelle Kristallisation überprüft. Hierzu zählten alle bestrahlten Proben sowie hauptsächlich, aber nicht ausschließlich, diejenigen für die thermische Diffusion, die bei hohen Temperaturen oder langen Zeiten wärmebehandelt wurden, insbesondere die aus den Kurzzeitglühungen.

Die Proben der druckabhängigen Diffusion hatten eine maximale Kantenlänge von 2 mm, was zu einem sehr geringen Signal bei der Röntgendiffraktometrie führt. Daher wurde vorher eine Zeit-/Temperaturkombination an größeren Proben bestimmt, d. h. bei Versuchen ohne Hochdruck, die zu keiner Kristallisation führte.

Der Diffusionskoeffizient wurde über die unterschiedlichen Breiten der Tracer nach Gleichung (3.9) bestimmt, im Falle kurzer Diffusionszeiten unter Berücksichtigung der Aufheiz- und Abkühlraten nach [138].

An gesonderten Proben des Wafers wurde zum einen die Zusammensetzung mittels RBS bestimmt, zum anderen die Schichtdicke über das Ausmessen des Sputterkraters aus der SIMS-Messung.

## 6 Diffusion in $\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{Al}_z$

Vor der Darstellung der Diffusionsergebnisse in Abschnitt 6.2 sei zunächst eingegangen auf die Eigenschaften der Proben selbst, d. h. deren Zusammensetzung und Struktur.

### 6.1 Probencharakterisierung

#### 6.1.1 Zusammensetzung

Die hergestellten Proben lassen sich einteilen in zwei Gruppen: zunächst die, die mittels dreier Quellen, also durch Legierungsverdampfung präpariert wurden (siehe Abschnitt 4.3.1); dann diejenigen, bei denen die einzelnen Komponenten unabhängig voneinander verdampft wurden.

In Tabelle 6.1 sind die mittels RBS bestimmten Zusammensetzungen der Legierungen der erstgenannten Gruppe zusammengestellt mit der Angabe der jeweiligen verwendeten Tracer. Daneben ist die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  angegeben, abgelesen aus der Abbildung 4.2; Werte unterhalb 20 K sind mit einem „-“ gekennzeichnet.

Während die ersten vier Werte ungefähr einem Verlauf  $(\text{Ni}_1\text{Zr}_1)_x\text{Al}_{1-x}$  entsprechen, wurde bei den letzten drei Proben versucht, die gleiche Zusammensetzung zu erreichen bei unterschiedlichen Tracern. Daß die Anteile der einzelnen Elemente dennoch etwas variieren, liegt daran, daß aufgrund der Differenzen der Dampfdrücke von Nickel und Aluminium (siehe Tabelle 4.2) sich das Verhältnis der Komponenten in der Legierung im Laufe der Zeit leicht ändert. Innerhalb einer Probe jedoch sind die Unterschiede in der Zusammensetzung nur etwa 0.25 % im relevanten Bereich. (Der Wert ergibt sich, wenn man die gemessenen Konzentrationen der mit der Zeit hergestellten Proben auf eine Schichtdicke von etwa 50 nm interpoliert.)

Die zweite Gruppe der Proben besteht aus elf verschiedenen Legierungen, deren Zusammensetzung und Temperaturdifferenz  $\Delta T$  Tabelle 6.2 zu entnehmen ist. Als Tracer (markiert mit „x“) kamen in allen Fällen Kobalt und Titan zum Einsatz, stellvertretend für ein kleines und ein größeres Atom. Wenn auch Hafnium einen größeren Atomradius als Titan besitzt (siehe Tabelle 4.1), so ist doch die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten für Hafnium schwieriger, da diese generell kleiner sind als im Falle von Titan. Dieses schränkt den abdeckbaren Temperaturbereich zum Teil erheblich ein.

Bei der Legierung  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  wurde zusätzlich die Diffusion von Eisen, Kupfer und Hafnium untersucht; ebenso Kupfer bei drei weiteren Legierungen.

Tabelle 6.1: Legierungszusammensetzung (in at. %), verwendete Tracer und  $\Delta T$ -Werte (in K) der ersten Gruppe (Verdampfung von Ni-Al-Legierungen)

| Ni   | Zr   | Al   | Tracer | $\Delta T$ |
|------|------|------|--------|------------|
| 47.5 | 50.5 | 2    | Cu     | -          |
| 44   | 49   | 7    | Cu     | -          |
| 37.5 | 42   | 20.5 | Cu     | -          |
| 25   | 31   | 44   | Cu     | -          |
| 18   | 57   | 25   | Co     | 45         |
| 18   | 65   | 17   | Co     | 65         |
| 17   | 64   | 19   | Ti     | 62.5       |
| 19   | 62   | 19   | Cu     | 67.5       |

Tabelle 6.2: Legierungszusammensetzung (in at. %), verwendete Tracer und  $\Delta T$ -Werte (in K) der zweiten Gruppe (separate Verdampfung der einzelnen Elemente)

| Legierung |      |      | Tracer |    |    |    |    | $\Delta T$ |
|-----------|------|------|--------|----|----|----|----|------------|
| Ni        | Zr   | Al   | Co     | Fe | Cu | Ti | Hf |            |
| 23        | 62   | 15   | x      | x  | x  | x  | x  | 77         |
| 22        | 70.5 | 7.5  | x      |    | x  | x  |    | 40         |
| 34        | 58   | 8    | x      |    |    | x  |    | 30         |
| 60        | 30   | 10   | x      |    |    | x  |    | -          |
| 7.5       | 73.5 | 19   | x      |    |    | x  |    | 30         |
| 30.5      | 52   | 17.5 | x      |    |    | x  |    | 40         |
| 19        | 67   | 14   | x      |    |    | x  |    | 65         |
| 14.5      | 70   | 15.5 | x      |    |    | x  |    | 55         |
| 23        | 51   | 26   | x      |    | x  | x  |    | 25         |
| 20        | 12.5 | 67.5 | x      |    |    | x  |    | -          |
| 30        | 59   | 11   | x      |    | x  | x  |    | 50         |

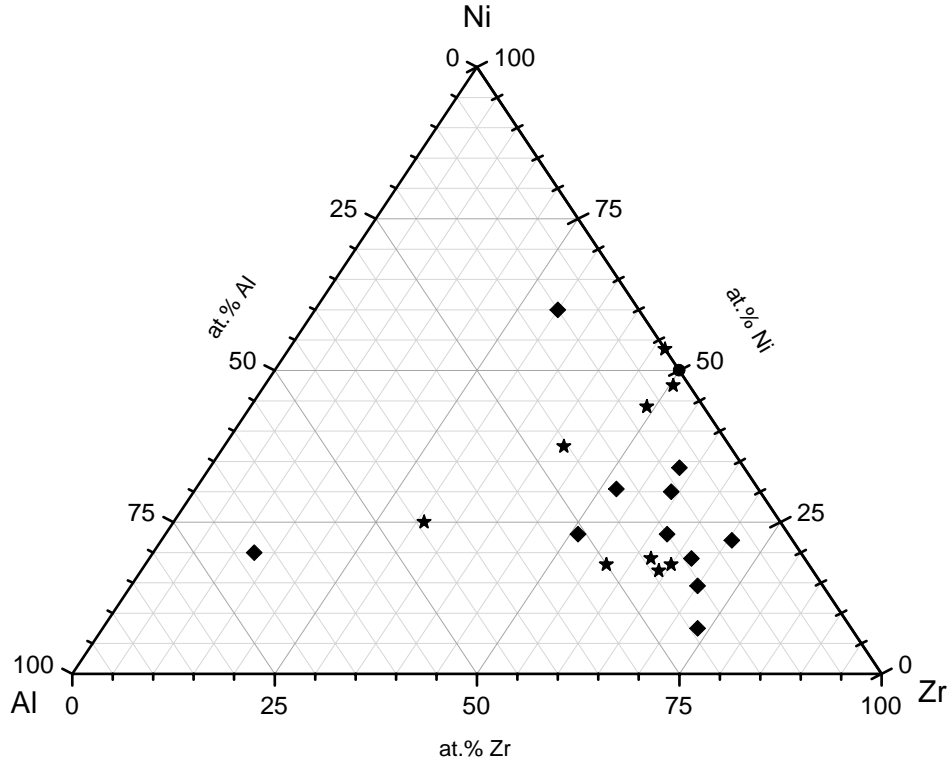


Abbildung 6.1: Übersicht der untersuchten Proben, Symbole siehe Text.

In Abbildung 6.1 ist eine graphische Darstellung der Zusammensetzungen im ternären Diagramm des Systems  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{Al}_z$  dargestellt. Dabei entsprechen die Sterne den Legierungen aus Tabelle 6.1, die Rauten denen aus Tabelle 6.2; der Kreis bei  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  steht für die bekannten Literaturwerte, siehe Abschnitt 4.

Wie im Vergleich mit Abbildung 4.2 zu erkennen, liegt die erste Legierung aus Tabelle 6.2 im Bereich der größten Temperaturdifferenz  $\Delta T$ , während die meisten anderen um diesen herum gruppiert sind. Die vierte und zehnte Legierung in Tabelle 6.2 weichen davon ab; erstere liegt am Rand der in [91] noch amorph herstellbaren Proben mit hohem Nickel-Gehalt, letztere in dem kleinen zusätzlichen Bereich hoher Aluminium-Gehalte, siehe Abbildung 4.1.

Die angegebenen Werte für die Zusammensetzungen sind die mittels RBS bestimmten,

Tabelle 6.3: Zusammensetzung (in at. %) der Proben der  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  genannten Legierung

| Tracer | Ni   | Zr   | Al   |
|--------|------|------|------|
| Co     | 23.3 | 61.7 | 15   |
| Fe     | 23.5 | 61.9 | 14.6 |
| Ti     | 23.4 | 61.4 | 15.2 |
| Hf     | 22.7 | 62.7 | 14.6 |

gegebenenfalls leicht gerundet. Die Reproduzierbarkeit hinsichtlich der Elementanteile ist zu erkennen in der Tabelle 6.3, die für die erste Legierung aus Tabelle 6.2 (bezeichnet als  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$ ) die einzelnen Ergebnisse für vier unterschiedliche Proben, d. h. gleiche Herstellungsbedingungen aber variierender Tracer, darstellt. Die leichten Schwankungen im Gehalt der einzelnen Elemente sind vermutlich zurückzuführen auf leichte Abweichungen der Raten beim Aufdampfvorgang von den Sollwerten.

Ein Beispiel für ein RBS-Spektrum ist in Abbildung 6.2 dargestellt; unter Verwendung von Helium-Ionen einer Energie von 3.05 MeV wurde die Probe  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  mit einem Eisen-Tracer gemessen. Entsprechend der Theorie (Abschnitt 5.4.2) liegen die Energien der rückgestreuten Teilchen bei niedrigeren Energien, geordnet nach den Massen der Streupartner. Das Signal bei der höheren Energie um 2.5 MeV entspricht dem schwersten Element, Zirkonium, das daneben liegende dem Nickel. Das dem Aluminium entsprechende Signal liegt bei etwa 1.7 MeV. Der Signalanstieg neben dem Aluminium zu kleineren Energien hin ist auf das Silicium des Substrates zurückzuführen; daher ist nur die obere Hälfte (Kanäle 500–1000) des Spektrums dargestellt. Das Eisen-Signal ist als kleine Erhöhung auf dem Nickel-Signal zu kleinen Energien hin zu erkennen. Die Zusammensetzung der Schicht erhält man aus der Anpassung des simulierten Spektrums einer angenommenen Schichtfolge mit den Meßdaten (gestrichelte Kurve in Abbildung 6.2) mittels des Programmes *RUMP* [139]. Zu beachten ist, daß die dargestellten Intensitäten normiert sind; die absolute Zählrate liegt ca. einen Faktor hundert höher.

Der Sauerstoffgehalt der Proben ist nicht genau bekannt; eine Abschätzung nach [140] zeigt, daß bei einem Partialdruck von  $10^{-8}$  mbar an Sauerstoff bei der Herstellung dessen Gehalt in der Probe (bei einem angenommenen Haftkoeffizienten von eins) etwa 0.3 % beträgt. Die Validität der Abschätzung zeigt sich bei einem Vergleich mit reinen Aluminium- und Zirkonium-Schichten, die bei einem Druck von  $4 \cdot 10^{-7}$  mbar hergestellt wurden und einen Sauerstoffgehalt von etwa 6 % aufwiesen [141]. Bei einer Messung des Sauerstoffverlaufes in den Proben mittels der Sekundärionenmassenspektrometrie unter Verwendung von Argon-Primärionen geht die Zählrate des Sauerstoffes zwar nicht auf null zurück, nimmt aber anfangs um etwas mehr als 3 Größenordnungen ab. Dieses muß

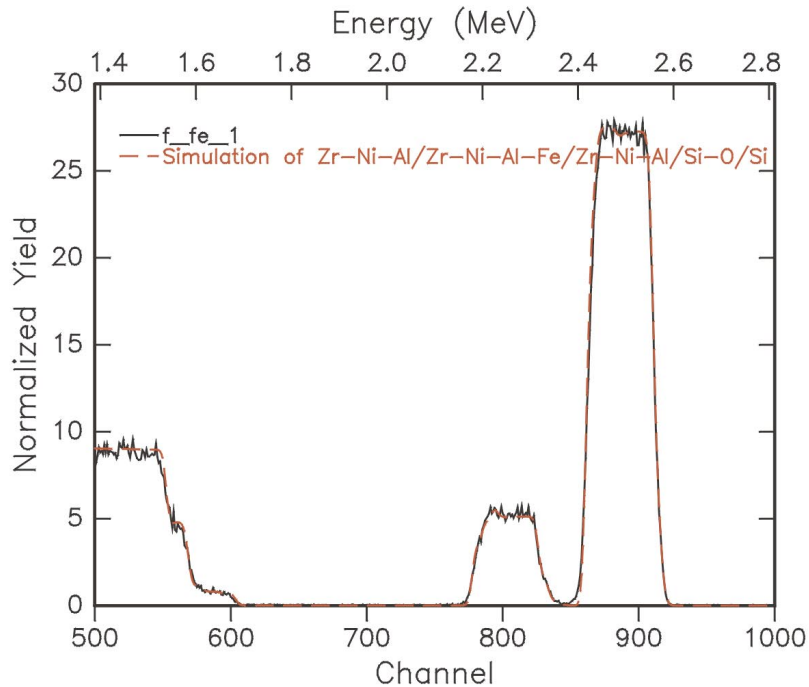


Abbildung 6.2: RBS-Spektrum von  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  mit Eisen-Tracer sowie dazugehörige Simulation

allerdings nicht mit einem Rückgang der Sauerstoffkonzentration um ebendiesen Betrag gleichbedeutend sein, da zum einen die Einstellung des Sputtergleichgewichtes einige Zeit benötigt (und sich demzufolge die Abtragrates ändert) und zum anderen die Ionisierungswahrscheinlichkeit des Sauerstoffes, wie die der Metalle, abnehmen kann. Beide Faktoren tragen zur gemessenen Intensität bei, siehe Gleichung (5.7). Aussagen über den absoluten Gehalt sind aus dieser Messung somit nicht möglich.

## 6.1.2 Struktur

### 6.1.2.1 XRD

Die Röntgendiffraktogramme zeigen einen Verlauf wie das in Abbildung 6.3 dargestellte der Probe  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$ : auf ein deutliches, breites Maximum mit einem  $2\theta$ -Wert zwischen  $35\text{--}40^\circ$  folgt ein zweites, schwaches bei etwa  $60\text{--}65^\circ$ . Eine Berechnung über die Scherrer-Formel (5.1) liefert eine „Kristallit“-größe von etwa  $0.7\text{ nm}$ .

Bilden sich kristalline Phasen, so führt dieses im Röntgendiffraktogramm zur Ausbil-



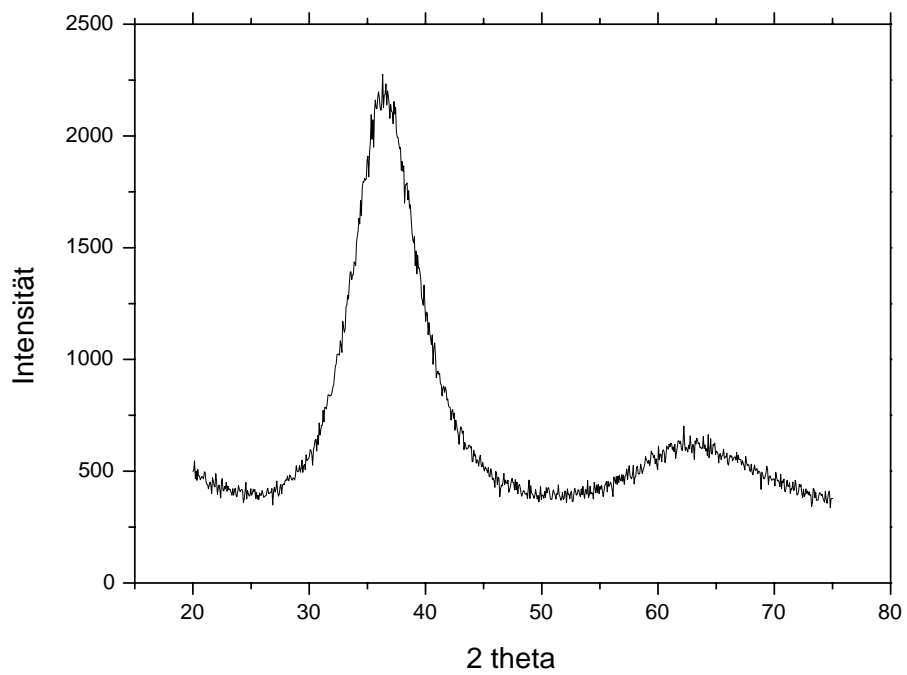


Abbildung 6.3: Röntgendiffraktogramm von  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$

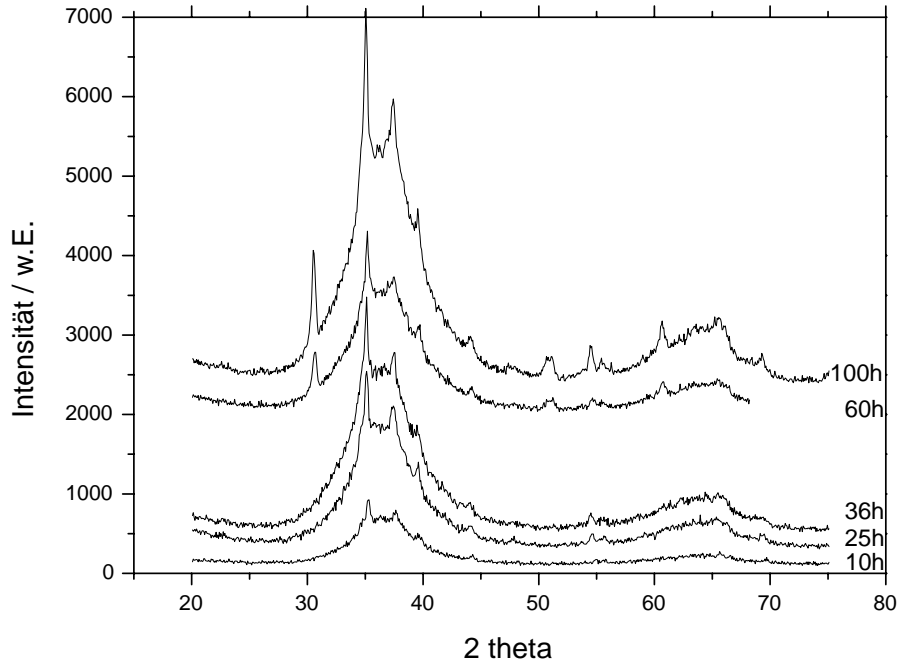


Abbildung 6.4: Röntgendiffraktogramm von  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  nach verschiedenen Zeiten bei 693 K

dung von Intensitätsmaxima, die der ursprünglichen Kurve überlagert sind. Jene weisen eine deutlich geringere Breite auf und gewinnen mit zunehmender Dauer der Wärmebehandlung an Intensität, wie in Abbildung 6.4 zu erkennen ist. Dort ist eine Probe der Zusammensetzung  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  nach sukzessiven Wärmebehandlungen bei 693 K einer Dauer von jeweils einigen Stunden gemessen worden.

Eine Besonderheit findet sich bei der Legierung  $\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{12.5}\text{Al}_{67.5}$ . Hier weist auch schon das Röntgendiffraktogramm einer Probe direkt nach der Herstellung – zumindest bei einigen Messungen – eine Intensitätserhöhung bei einem Winkel  $2\theta$  von ca.  $37^\circ$  auf, siehe Abbildung 6.5. Dargestellt sind drei Messungen an zwei verschiedenen Proben.

Somit sind die Proben der Legierung  $\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{12.5}\text{Al}_{67.5}$  nicht vollständig amorph. Im Vergleich mit der Messung an den teilkristallisierten Proben von Legierung  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  (Abbildung 6.4) ist zu erkennen, daß dort bei dem gleichen Winkel eine Intensitäts-

erhöhung vorhanden ist; man beachte dabei die Verschiebung der Kurve auf der x-Achse. Bei  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  liegt das Signal rechts des breiten Maximums, bei  $\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{12.5}\text{Al}_{67.5}$  links davon.

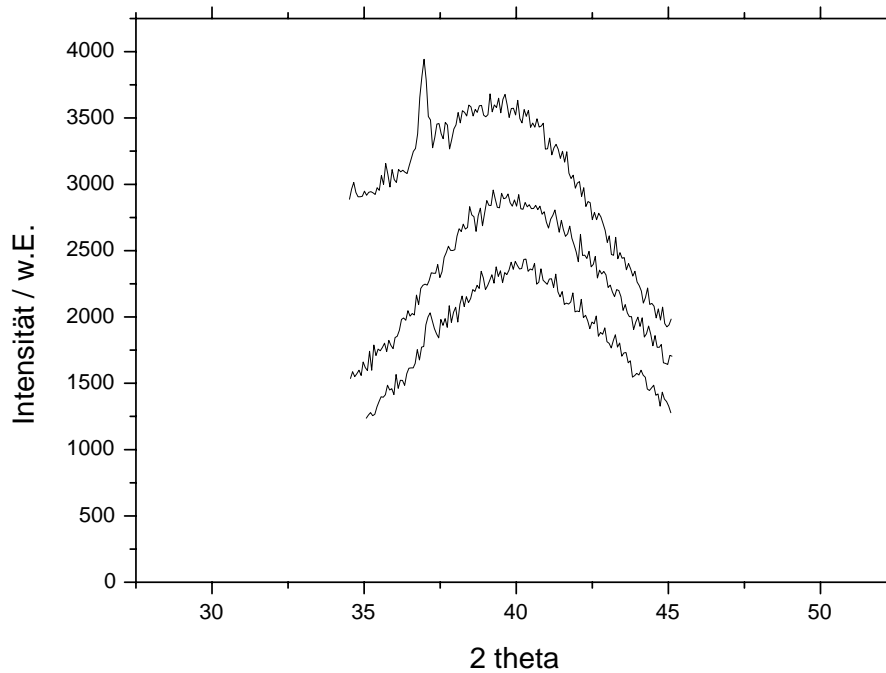


Abbildung 6.5: Röntgendiffraktogramm von  $\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{12.5}\text{Al}_{67.5}$  im Bereich des Intensitätsmaximums

#### 6.1.2.2 TEM

Frühere TEM-Untersuchungen [114] an Proben der Zusammensetzung  $\text{Ni}_{18}\text{Zr}_{57}\text{Al}_{25}$  haben gezeigt, daß im Herstellungszustand und nach einer Wärmebehandlung von 10 h bei 663 K keine Kristallite zu erkennen sind.

### 6.1.3 Tiefenprofilierung

#### 6.1.3.1 SIMS

Ein Beispiel für ein SIMS-Tiefenprofil zeigt Abbildung 6.6. An der Schicht der Zusammensetzung  $\text{Ni}_{22}\text{Zr}_{70.5}\text{Al}_{7.5}$  erkennt man zum einen den homogenen Verlauf der Matrixelemente (dargestellt sind die Isotope  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{60}\text{Ni}$  und  $^{90}\text{Zr}$ ). Desweiteren sind drei Isotope des Titan-Tracers gezeigt; der höhere Untergrund bei  $^{46}\text{Ti}^+$  und  $^{48}\text{Ti}^+$  ist zurückzuführen auf doppelt geladene Zirkonium-Ionen ( $^{92}\text{Zr}^{2+}$  und  $^{96}\text{Zr}^{2+}$ ), zu deren Trennung von den Titan-Signalen eine deutlich höhere, teils unerreichbare, Massenauflösung als die standardmäßig verwendete von  $m/\Delta m \approx 300$  notwendig ist. Trotzdem ergibt sich eine Dynamik, d. h. ein Intensitätsunterschied vom Maximum zum Untergrund, von drei bis vier Größenordnungen für die Tracer-Signale. Diese Aussage ist auch im Falle des Kupfers als Tracer gültig; in der Literatur findet sich ein Hinweis auf ein schlechteres, maximal erreichbares Signal- zu Untergrundverhältnis von nur etwa 20 in  $\text{NiZr}$  [142], welches hier nicht der Fall ist.

Die Tiefenauflösung, bestimmt an der abfallenden Flanke des Titans, liegt bei etwa 7.5 nm (pro Dekade Signlrückgang) – dieser Wert ändert sich etwas, je nach Zusammensetzung der Probe und verwendetem Tracer. Auffällig ist die Asymmetrie des Titan-Signales, die sich aus der Durchmischung beim Beschuß der Probe ergibt (siehe Abschnitt 5.5.3.3). Zu beachten ist jedoch die logarithmische Darstellung von Abbildung 6.6; linear dargestellt ähnelt die Signalkurve deutlicher einer Gaußkurve. Als Beispiel ist in Abbildung 6.7 ein Titan-Tracer in  $\text{Ni}_{22}\text{Zr}_{70.5}\text{Al}_{7.5}$  gezeigt – der Übersichtlichkeit halber mit nur einem Isotop – wie hergestellt und nach 20 min bei 370 °C (643 K). Die Auswertung des Diffusionskoeffizienten erfolgt aus den durch Gaußfits an die Meßkurven gewonnenen Breiten  $\sigma$  nach Gleichung (3.9).

Wenn auch bei einigen Proben die Matrixsignale beim Erreichen des Tracers etwas schwanken – so nehmen in  $\text{Ni}_{22}\text{Zr}_{70.5}\text{Al}_{7.5}$  alle Signale bei der Messung einer Probe im Zustand wie hergestellt mit Kobalt als Tracer an dieser Stelle kurzzeitig um etwa 25% zu – werden die Meßkurven dennoch gut durch eine Gaußkurve beschrieben. Insbesondere hat die schwächer abfallende Flanke kaum einen Einfluß auf die ermittelte Breite  $\sigma$  der Kurve, was sich z. B. daran zeigt, daß sich bei einer Reduktion der Energie der Primärionen um 3 keV die ermittelten Diffusionskoeffizienten nur um einige Prozent unterscheiden. Wird der Gaußfit nur mit der ansteigenden Flanke durchgeführt, so weicht der dann ermittelte Diffusionskoeffizient weniger als zehn Prozent ab. Die Genauigkeit in der Bestimmung von  $D$  liegt bei etwa  $\pm 20\%$ , ein Wert der sich auch bei anderen Untersuchungen findet, z. B. [143, 144]. Der Unterschied bei einer Verwendung von zwei Tracern anstatt nur einem nach [103] ist vernachlässigbar; demzufolge wurden die Schichten nach den Vergleichsmessungen nur mit einem Tracer hergestellt.

Der Fehler bei der aus der Temperaturabhängigkeit ermittelten Aktivierungsenthalpie liegt bei ca.  $\pm 0.1$  eV. Sind im folgenden keine (anderen) Unsicherheiten angegeben, ist

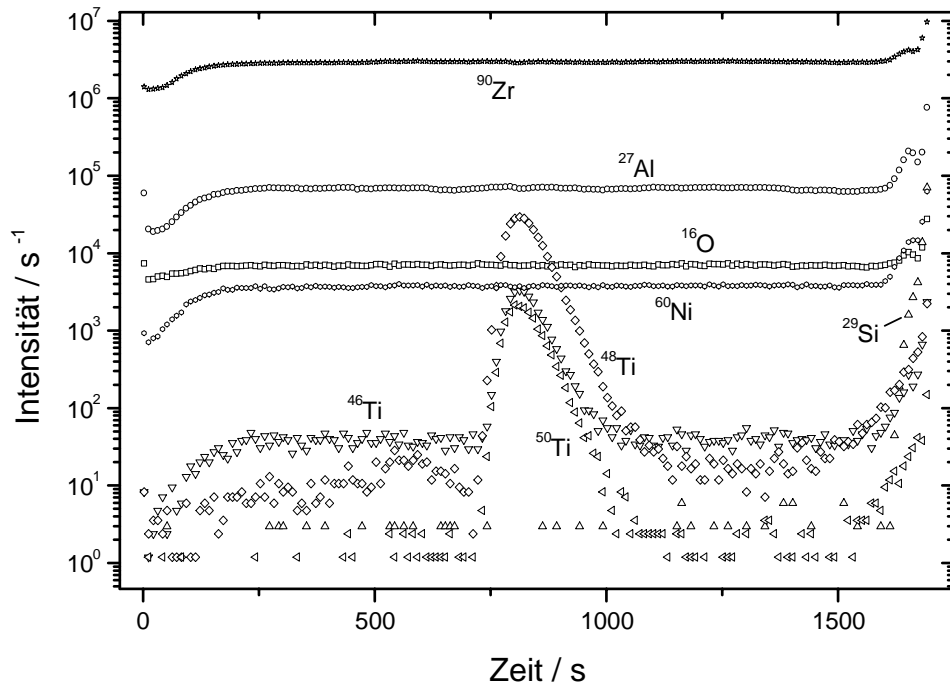


Abbildung 6.6: SIMS-Tiefenprofil von  $Ni_{22}Zr_{70.5}Al_{7.5}$  mit einem Titan-Tracer

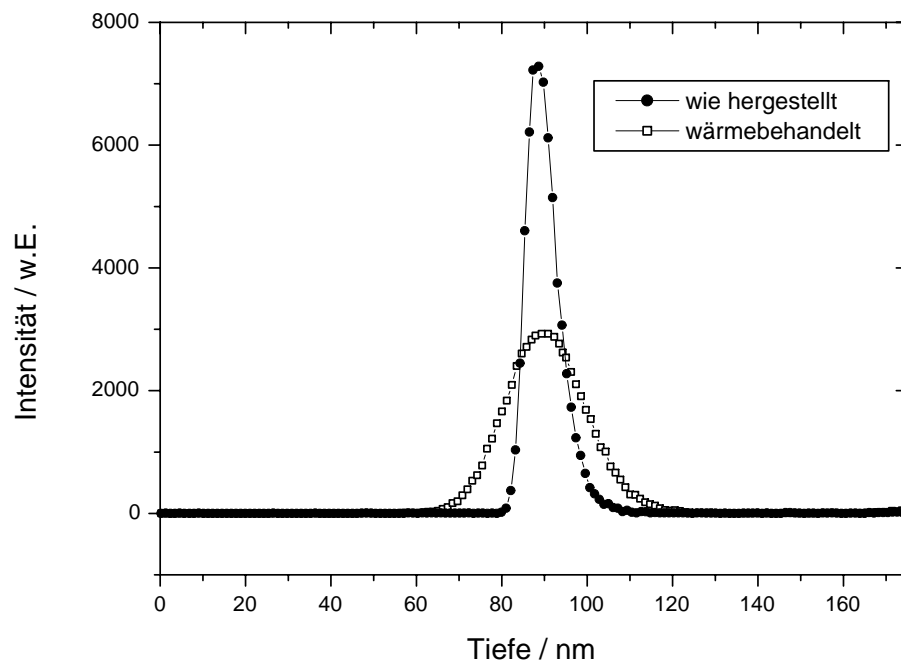


Abbildung 6.7: SIMS-Tiefenprofil von Titan (nur  $^{50}\text{Ti}$  gezeigt) in  $\text{Ni}_{22}\text{Zr}_{70.5}\text{Al}_{7.5}$

von den hier genannten auszugehen.

Abschließend sei zum Tiefenprofil angemerkt, daß das  $^{16}\text{O}$ -Signal in der metallischen Schicht von den verwendeten Primärionen herrührt, nicht vom in der Probe vorhandenen Sauerstoff, und daß der Anstieg aller Signale bei Erreichen des Substrates auf den Einfluß des in diesem ( $\text{SiO}_2$ ) vorliegenden Sauerstoffs sowie eine mögliche Änderung der Abtragsrate zurückzuführen ist.

### 6.1.3.2 Oberflächenrauigkeit

Aus dem scharfen Übergang zum Substrat am Signal des  $^{29}\text{Si}$  in Abbildung 6.6 wird deutlich, daß die Oberflächenrauigkeit im allgemeinen kein limitierender Faktor für die Tiefenauflösung ist. Bei der Probe mit der Zusammensetzung  $\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{12.5}\text{Al}_{67.5}$  jedoch zeigt sich wie schon bei den XRD-Ergebnissen eine Besonderheit: es kommt zu einer beschußinduzierten Aufrauung der Oberfläche, siehe Abbildung 6.8. Während die erste Hälfte der Messung bis zum Tracer derjenigen in Abbildung 6.6 gleicht, ist in beiden Fällen (Kobalt<sup>1</sup> und Titan als Tracer) eine deutlich langsamere Abnahme des Signales zu beobachten. Der Übergang zum Substrat ist ebenfalls nicht scharf, zu erkennen am  $^{29}\text{Si}$ -Signal, was nicht auf eine Interdiffusion zurückgeführt werden kann, siehe Abschnitt 4.3.4, zumal der Effekt schon bei nicht wärmebehandelten Proben auftritt.

Die Aufrauung bestätigt sich mittels AFM-Messungen, die an Sputterkratern unterschiedlicher Tiefe durchgeführt wurden. In Tabelle 6.4 ist die mittlere Rauigkeit  $R_a$  zweier Proben der Zusammensetzung  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  und  $\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{12.5}\text{Al}_{67.5}$  angegeben nach

$$R_a = \sum_{n=1}^N \frac{|z_n - \bar{z}|}{N} \quad (6.1)$$

mit der mittleren Höhe  $\bar{z}$ . Bei den Meßwerten ist zu beachten, daß die Messungen nicht *in situ* erfolgten, sondern die Proben zum Transfer zwischenzeitlich an Luft waren, somit die Oberfläche sich verändert haben kann.

Die Schichten weisen an der Oberfläche in etwa die gleiche Rauigkeit auf wie das Substrat (Silicium-Wafer, oxidiert). D. h., daß die Annahme eines schichtweisen Aufwachstums in Abschnitt 4.3.1 gerechtfertigt ist. Unter Ionenbeschuß ändert sich die Rauigkeit normalerweise kaum, wie das Beispiel  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  zeigt. Aus den Werten der AFM-Messungen der Probe  $\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{12.5}\text{Al}_{67.5}$  ergibt sich, daß die Aufrauung der Probe nicht erst mit Erreichen des Tracers erfolgt, sondern schon vorher. Daher ist auszuschließen, daß eine kristalline Zwischenschicht mit dem Tracer die Probleme verursacht. In Abbildung 6.9 sind als Beispiel AFM-Aufnahmen am Übergang zum Substrat der Proben  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  und  $\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{12.5}\text{Al}_{67.5}$  gezeigt; man beachte die unterschiedlichen Höhenskalen.

Die Proben der Legierung  $\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{12.5}\text{Al}_{67.5}$  werden im weiteren nicht berücksichtigt.

---

<sup>1</sup>Der Untergrund auf der Masse 59 ist zurückzuführen auf Überlagerungen mit  $^{58}\text{NiH}^+$  oder  $(^{58}\text{Ni}^{60}\text{Ni})^{2+}$

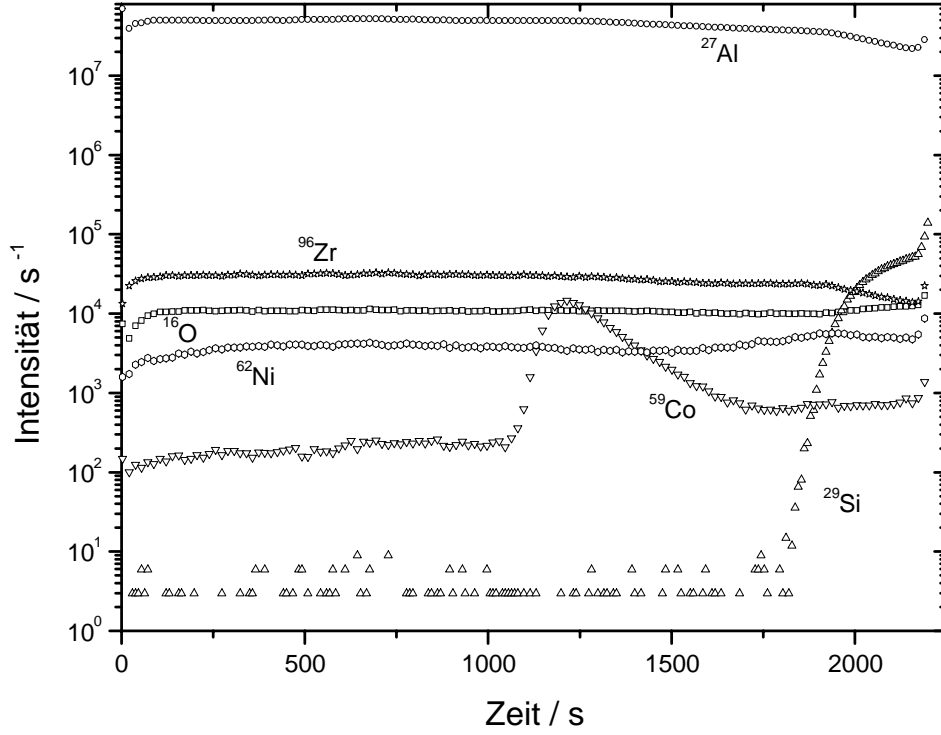


Abbildung 6.8: SIMS-Tiefenprofil von  $Ni_{20}Zr_{12.5}Al_{67.5}$  mit einem Kobalt-Tracer

Tabelle 6.4: Mittlere Oberflächenrauigkeit verschiedener Proben, in nm

| Probe                       | Meßpunkt                       | $R_a$ |
|-----------------------------|--------------------------------|-------|
| Si-Wafer, oxidiert          | Oberfläche                     | 0.26  |
| $Ni_{23}Zr_{62}Al_{15}$     | Oberfläche                     | 0.28  |
| $Ni_{23}Zr_{62}Al_{15}$     | zwischen Tracer und Substrat   | 0.23  |
| $Ni_{23}Zr_{62}Al_{15}$     | Übergang zum Substrat          | 0.27  |
| $Ni_{20}Zr_{12.5}Al_{67.5}$ | Oberfläche                     | 0.35  |
| $Ni_{20}Zr_{12.5}Al_{67.5}$ | zwischen Oberfläche und Tracer | 0.42  |
| $Ni_{20}Zr_{12.5}Al_{67.5}$ | Tracer                         | 0.7   |
| $Ni_{20}Zr_{12.5}Al_{67.5}$ | Übergang zum Substrat          | 5.16  |



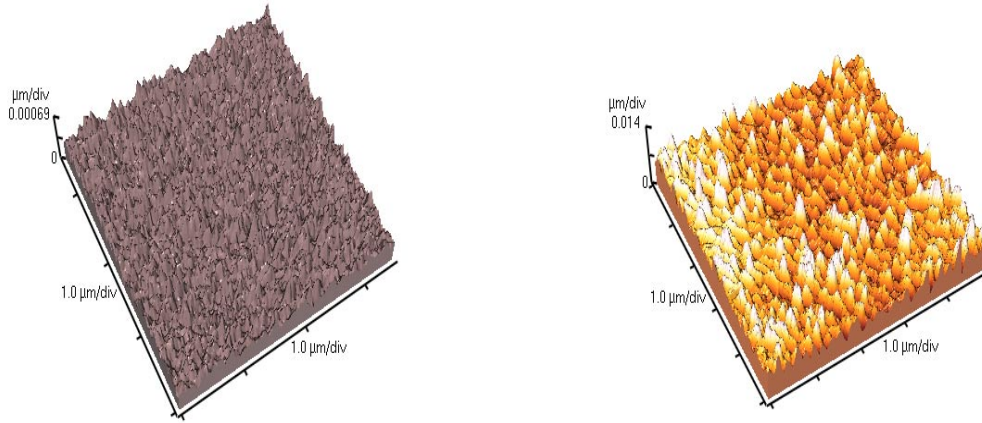


Abbildung 6.9: AFM-Aufnahmen der Oberflächen der Proben  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  (links) und  $\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{12.5}\text{Al}_{67.5}$  (rechts) beim Übergang zum Substrat

## 6.2 Thermische Diffusion

### 6.2.1 Relaxation

Für die exakte Bestimmung des Diffusionskoeffizienten ist es wichtig, die Relaxation und ihren Effekt auf die Diffusion zu kennen, siehe Abschnitt 3.2.5.1. In Abbildung 6.10 ist für verschiedene Diffusionszeiten von 1800 s bis 50400 s der mittlere Diffusionskoeffizient  $\langle D \rangle$  von Kupfer in  $\text{Ni}_{19}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{19}$  bei 653 K dargestellt. Wenn auch ein Rückgang des Diffusionskoeffizienten um den Faktor vier festzustellen ist, so kann doch festgehalten werden, daß  $\langle D \rangle$  bereits nach einer Diffusionszeit von 5400 s nahezu auf den Endwert gefallen ist.

Zugleich ist zu berücksichtigen, daß der Relaxationseffekt in der Nähe dieser Zusammensetzung am deutlichsten ist, bei größeren Abweichungen der Konzentration hiervon geringer wird und bei  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  nicht nachweisbar ist [58]. Daher wurde auf eine anfängliche Wärmebehandlung zur Relaxation verzichtet. Sofern nicht extrem kleine Verbreiterungen – und damit kurze Diffusionszeiten – wie bei den ersten Meßpunkten in Abbildung 6.10 ausgewertet werden, ist dieses aufgrund der geschilderten Beobachtungen gerechtfertigt.

Nichtsdestoweniger wurde die Gültigkeit dieser Aussage im Verlauf der Experimente an weiteren Proben überprüft. In der Regel wurde dazu bei durchschnittlich zwei Temperaturen einer Kombination Zusammensetzung-Tracer der Diffusionskoeffizient zusätz-

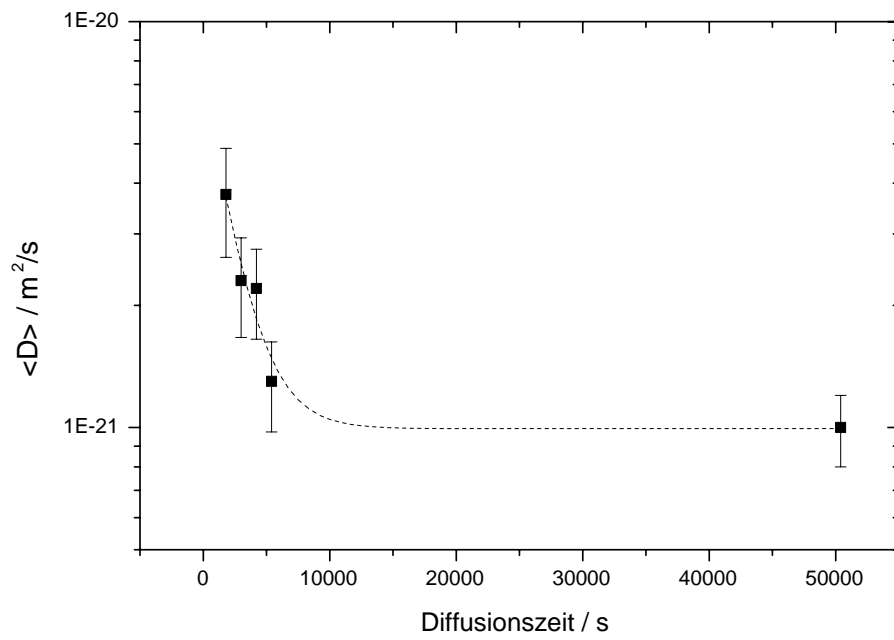


Abbildung 6.10: Relaxationseffekt der Kupfer-Diffusion in  $\text{Ni}_{19}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{19}$  bei 653 K

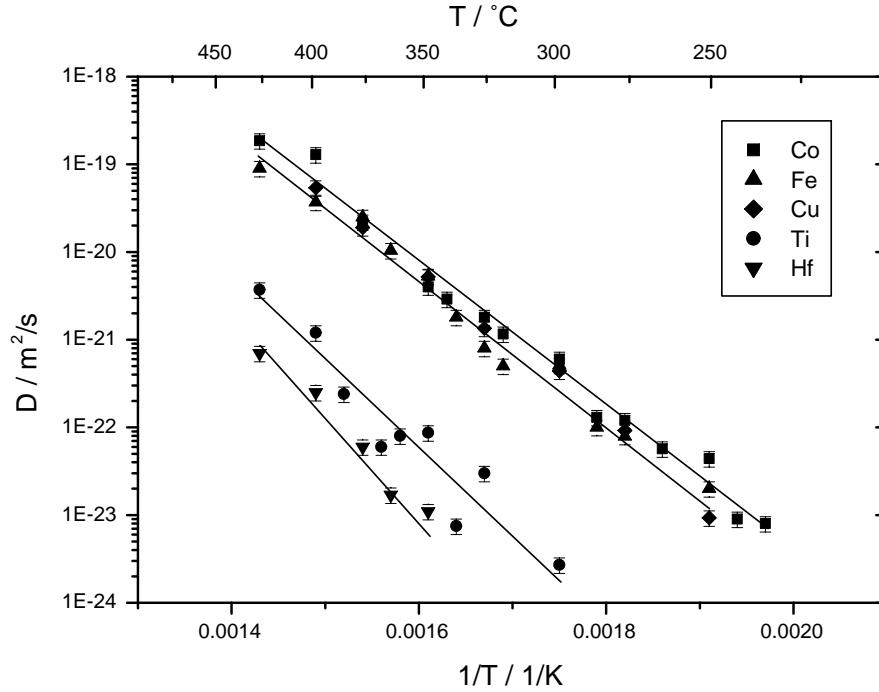


Abbildung 6.11: Diffusionskoeffizienten  $D$  verschiedener Tracer in  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$

lich bei deutlich längeren Diffusionszeiten ermittelt. Stimmen die Diffusionskoeffizienten überein, so ist die Relaxation vernachlässigbar.

## 6.2.2 Allgemeine Beobachtungen

### Arrheniusverhalten

In dem abgedeckten Temperaturbereich, der maximal ca. 250 K beträgt, zeigen alle Proben ein Arrheniusverhalten, d. h. der Logarithmus des Diffusionskoeffizienten aufgetragen gegen die reziproke Temperatur läßt sich hinreichend gut durch eine Gerade beschreiben, siehe Abbildung 6.11, auch wenn bei kleineren Diffusionskoeffizienten, insbesondere beim Titan, größere Streuungen der Meßwerte auftreten.

### Größenabhängigkeit von D

Ebenfalls ist in Abbildung 6.11 zu erkennen, daß die Diffusionskoeffizienten kleinerer Tracer (Kobalt, Eisen und Kupfer, zur Atomgröße siehe Tabelle 4.1) über den gesamten Temperaturbereich bei einer gegebenen Temperatur größer sind als die größerer Tracer (Titan und Hafnium); bei nur geringen Unterschieden in der Größe, z.B. Kupfer und Eisen, sind im gezeigten Beispiel die Diffusionskoeffizienten nahezu gleich, siehe dazu auch Abschnitt 6.2.3.3.

### Größenabhängigkeit von Q

Mit zunehmender Größe der Tracer nimmt die Steigung der Geraden, d. h. die Aktivierungsenthalpie, zu; siehe hierzu auch die Tabellen 6.5 und 6.6.

### Beziehung von $D_0$ und Q

In Abbildung 6.12 sind von allen Legierungen der ersten und zweiten Gruppe die Präexponentialfaktoren und die Aktivierungsenthalpien gegeneinander aufgetragen, erstere in logarithmischer Weise. Die allgemeine Tendenz ist, daß mit höherem  $D_0$  auch die Aktivierungsenthalpie ansteigt. Bei einer exponentiellen Anpassung nach

$$D_0 = A \exp\left(\frac{Q}{B}\right) \quad (6.2)$$

erhält man die Faktoren  $A=2.3E-20 \text{ m}^2/\text{s}$  und  $B=0.065 \text{ eV/Atom}$ .

## 6.2.3 Einfluß der Legierungszusammensetzung und Tracergröße

In den Tabellen 6.5 und 6.6 sind zur Übersicht die Aktivierungsenthalpien  $Q$  und die Präexponentialfaktoren  $D_0$  für die Legierungen aus den Tabellen 6.1 bzw. 6.2 unterhalb der Glasübergangstemperatur angegeben.

### 6.2.3.1 D in $(Ni_1Zr_1)_xAl_{1-x}$

Als erstes sei der Effekt der Addition von Aluminium zur Legierung  $Ni_{50}Zr_{50}$  betrachtet anhand der ersten Proben aus Tabelle 6.1, die in ihrer Zusammensetzung ungefähr  $(Ni_1Zr_1)_xAl_{1-x}$  entsprechen. Als Beispiel ist in Tabelle 6.7 der Diffusionskoeffizient von Kupfer in den genannten Legierungen bei einer Temperatur von 598 K angegeben, der im Sinne der gezeigten Tendenz repräsentativ für alle untersuchten Temperaturen (473-648 K) ist. Zusätzlich aufgeführt ist  $Ni_{53.5}Zr_{46.5}$ , sowie der nach den Angaben<sup>2</sup> in [70] nach der Arrheniusbeziehung (Gleichung (3.10)) für  $Ni_{50}Zr_{50}$  berechnete Wert.

Mit zunehmendem Aluminium-Anteil sinkt der Diffusionskoeffizient, wobei der Effekt auch schon bei einer relativ geringen Al-Konzentration recht deutlich auftritt. Die

---

<sup>2</sup>Der dort in Tabelle 1 aufgeführte Wert von 157 eV ist offensichtlich ein Druckfehler; der richtige Wert ist zweifellos 1.57 eV

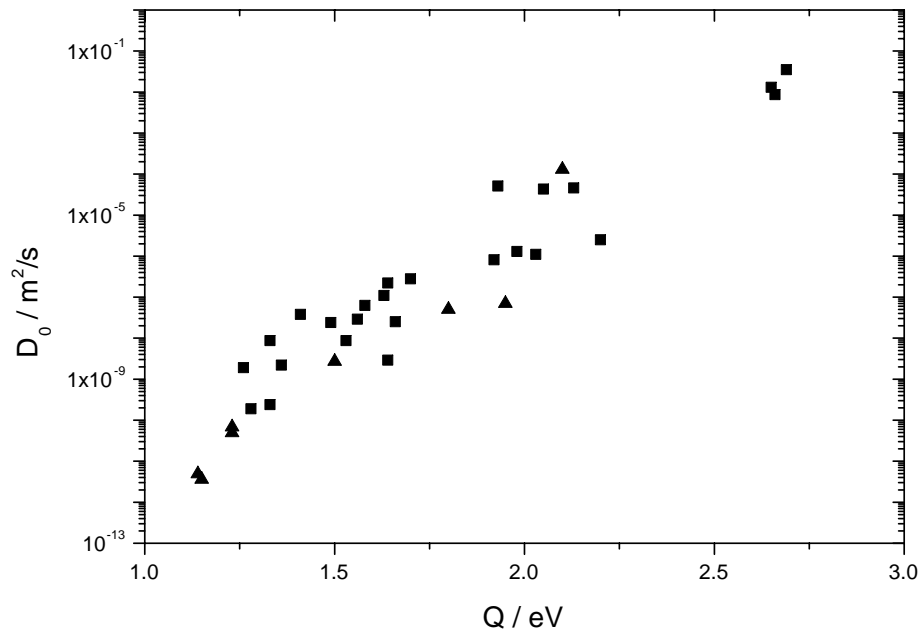


Abbildung 6.12: Zusammenhang der Präexponentialfaktoren und Aktivierungsenthalpien der Legierungen aus Tabelle 6.2 (Quadrate) und Tabelle 6.1 (Dreiecke)

Tabelle 6.5: Aktivierungsenthalpie  $Q$  (in eV) und Präexponentialfaktor  $D_0$  (in  $\text{m}^2/\text{s}$ ) der Legierungen der ersten Gruppe

| Zusammensetzung                                  | Tracer | $D_0$   | $Q$  |
|--|--------|---------|------|
| $\text{Ni}_{47.5}\text{Zr}_{50.5}\text{Al}_2$    | Cu     | 6.8E-11 | 1.23 |
| $\text{Ni}_{44}\text{Zr}_{49}\text{Al}_7$        | Cu     | 4.9E-11 | 1.23 |
| $\text{Ni}_{37.5}\text{Zr}_{42}\text{Al}_{20.5}$ | Cu     | 4.9E-12 | 1.14 |
| $\text{Ni}_{25}\text{Zr}_{31}\text{Al}_{44}$     | Cu     | 3.6E-12 | 1.15 |
| $\text{Ni}_{18}\text{Zr}_{57}\text{Al}_{25}$     | Cu     | 1.3E-4  | 2.1  |
| $\text{Ni}_{18}\text{Zr}_{65}\text{Al}_{17}$     | Co     | 2.7E-9  | 1.5  |
| $\text{Ni}_{17}\text{Zr}_{64}\text{Al}_{19}$     | Ti     | 7.0E-8  | 1.95 |
| $\text{Ni}_{19}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{19}$     | Cu     | 5.0E-8  | 1.8  |

Aktivierungsenthalpie wird kaum beeinflusst, sie sinkt leicht mit steigendem Aluminium-Gehalt. Bei diesen Ergebnissen ist zu berücksichtigen, daß das Verhältnis der Konzentrationen von Nickel und Zirkonium nicht genau gleich ist, und somit hierdurch die Diffusionsgeschwindigkeit beeinflusst werden kann. Zwar ist die Auswirkung auf den Diffusionskoeffizienten von Kupfer bei 573 K in  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y$  bei einer Variation der Zusammensetzung um einige Prozent sehr gering [16], dieses muß allerdings beim Vorhandensein eines dritten Legierungspartners nicht zutreffen. Festzuhalten bleibt, daß die Diffusion durch das Aluminium verlangsamt wird.

### 6.2.3.2 Vergleich der Diffusion in $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$ und $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$

Ein Vergleich der Zusammensetzungen der gerade betrachteten Legierungen in Abbildung 6.1 (obere Sternsymbole) mit der Abhängigkeit der Temperaturdifferenz zwischen  $T_g$  und  $T_x$  ( $\Delta T$ ) von der Konzentration (Abbildung 4.2) zeigt, daß die Legierungen im Bereich einer nur sehr kleinen Differenz zwischen Glasübergangstemperatur und Kristallisationstemperatur liegen, vergleiche auch Tabelle 6.1. Von besonderem Interesse ist jedoch der Bereich mit den hohen  $\Delta T$ -Werten, da in diesem die metallischen Massivgläser zu finden sind. Daher sei als nächstes die Diffusion in  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  verglichen mit der in  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$ , der Legierung, die einen der höchsten  $\Delta T$ -Werte aufweist.

Die Wahl von  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  als Vergleich ist zwar nicht zwingend, da das Aluminium entweder als Ersatz des Nickels oder des Zirkoniums angesehen werden kann. Allerdings haben die erwähnten Untersuchungen [16] in  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y$  gezeigt, daß der Diffusionskoeffizient in  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  nur ca. einen Faktor zwei über dem Minimalwert (bei der gegebenen Temperatur) in diesem System liegt und erst bei geringen Nickel-Gehalten deutlich zunimmt. Insofern kann  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  als Referenzwert genommen werden, um zu bestimmen, ob die Diffusion im ternären System langsamer als im binären abläuft.

Tabelle 6.6: Aktivierungsenthalpie  $Q$  (in eV) und Präexponentialfaktor  $D_0$  (in  $\text{m}^2/\text{s}$ ) der Legierungen der zweiten Gruppe

| Zusammensetzung                                  | Tracer | $D_0$   | $Q$  |
|--|--------|---------|------|
| $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$     | Co     | 1.1E-7  | 1.63 |
| $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$     | Fe     | 2.8E-7  | 1.70 |
| $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$     | Cu     | 2.8E-7  | 1.70 |
| $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$     | Ti     | 1.1E-6  | 2.03 |
| $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$     | Hf     | 1.3E-2  | 2.65 |
| $\text{Ni}_{22}\text{Zr}_{70.5}\text{Al}_{7.5}$  | Co     | 8.7E-9  | 1.33 |
| $\text{Ni}_{22}\text{Zr}_{70.5}\text{Al}_{7.5}$  | Cu     | 2.2E-7  | 1.64 |
| $\text{Ni}_{22}\text{Zr}_{70.5}\text{Al}_{7.5}$  | Ti     | 5.1E-5  | 1.93 |
| $\text{Ni}_{34}\text{Zr}_{58}\text{Al}_8$        | Co     | 1.9E-10 | 1.28 |
| $\text{Ni}_{34}\text{Zr}_{58}\text{Al}_8$        | Ti     | 2.9E-9  | 1.64 |
| $\text{Ni}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Al}_{10}$     | Co     | 2.4E-10 | 1.33 |
| $\text{Ni}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Al}_{10}$     | Ti     | 2.5E-6  | 2.2  |
| $\text{Ni}_{7.5}\text{Zr}_{73.5}\text{Al}_{19}$  | Co     | 1.9E-9  | 1.26 |
| $\text{Ni}_{7.5}\text{Zr}_{73.5}\text{Al}_{19}$  | Ti     | 8.1E-7  | 1.92 |
| $\text{Ni}_{30.5}\text{Zr}_{52}\text{Al}_{17.5}$ | Co     | 2.9E-8  | 1.56 |
| $\text{Ni}_{30.5}\text{Zr}_{52}\text{Al}_{17.5}$ | Ti     | 3.5E-2  | 2.69 |
| $\text{Ni}_{19}\text{Zr}_{67}\text{Al}_{14}$     | Co     | 3.8E-8  | 1.41 |
| $\text{Ni}_{19}\text{Zr}_{67}\text{Al}_{14}$     | Ti     | 2.5E-8  | 1.66 |
| $\text{Ni}_{14.5}\text{Zr}_{70}\text{Al}_{15.5}$ | Co     | 2.4E-8  | 1.49 |
| $\text{Ni}_{14.5}\text{Zr}_{70}\text{Al}_{15.5}$ | Ti     | 1.3E-6  | 1.98 |
| $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{51}\text{Al}_{26}$     | Co     | 8.7E-9  | 1.53 |
| $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{51}\text{Al}_{26}$     | Cu     | 4.3E-5  | 2.05 |
| $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{51}\text{Al}_{26}$     | Ti     | 8.6E-3  | 2.66 |
| $\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{12.5}\text{Al}_{67.5}$ | Co     | -       | -    |
| $\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{12.5}\text{Al}_{67.5}$ | Ti     | -       | -    |
| $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{59}\text{Al}_{11}$     | Co     | 2.2E-9  | 1.36 |
| $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{59}\text{Al}_{11}$     | Cu     | 6.3E-8  | 1.58 |
| $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{59}\text{Al}_{11}$     | Ti     | 4.6E-5  | 2.13 |

Tabelle 6.7: Diffusionskoeffizient  $D$  (in  $m^2/s$ ) von Kupfer bei 598 K

| Zusammensetzung             | D       |
|-----------------------------|---------|
| $Ni_{50}Zr_{50}$            | 1E-20   |
| $Ni_{53.5}Zr_{46.5}$        | 8E-21   |
| $Ni_{47.5}Zr_{50.5}Al_2$    | 2.7E-21 |
| $Ni_{44}Zr_{49}Al_7$        | 1.9E-21 |
| $Ni_{37.5}Zr_{42}Al_{20.5}$ | 9.8E-22 |
| $Ni_{25}Zr_{31}Al_{44}$     | 8.3E-22 |

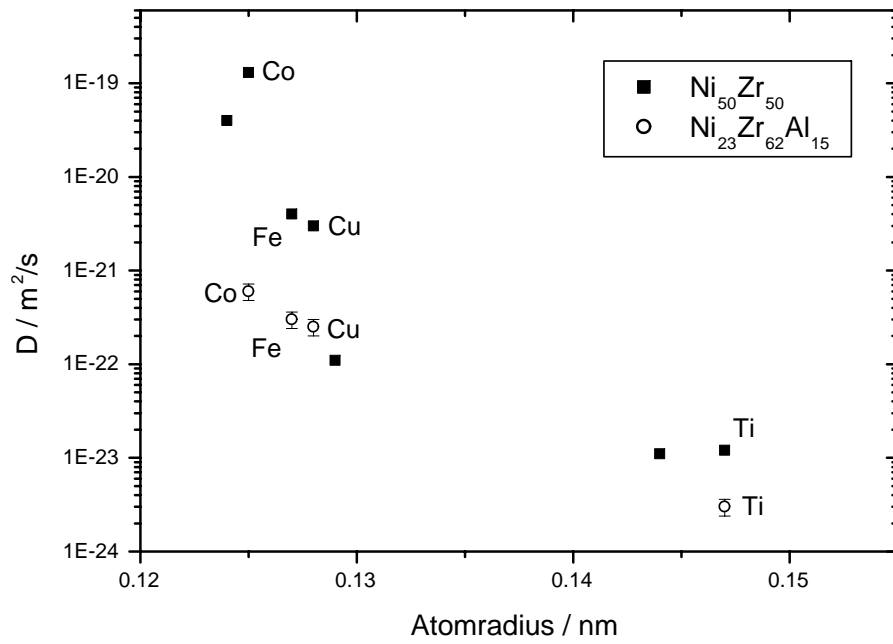


Abbildung 6.13: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten  $D$  vom Atomradius bei einer Temperatur von 573 K



Der Verlauf der Diffusionskoeffizienten in der Legierung  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  mit der Temperatur ist bereits bei der Beschreibung der allgemeinen Beobachtungen präsentiert worden (Abbildung 6.11); die  $Q$ - und  $D_0$ -Werte finden sich in Tabelle 6.6. Der Übersichtlichkeit halber ist in Abbildung 6.13 bei nur einer Temperatur, 573 K, der Diffusionskoeffizient verschiedener Tracer aufgetragen gegen deren Atomradius. Gleiche Tracer sind in der Abbildung bezeichnet, die übrigen in  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  sind, mit aufsteigender Größe, Nickel, Chrom und Gold. Die Werte für  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  stammen aus [58].

Zum einen ist wiederum festzustellen, daß die Diffusionskoeffizienten für sämtliche Tracer in  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  niedriger liegen als in  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$ . Für Kupfer z. B. liegt  $D$  etwa eine Größenordnung niedriger bei Vorhandensein von Aluminium in der Legierung – eine Reduktion sehr ähnlich der, die in oben betrachtetem Beispiel (Abschnitt 6.2.3.1) bei maximalem untersuchten Al-Anteil beobachtbar war. Die Differenz in den Diffusionskoeffizienten ist zum anderen allerdings abhängig von der Atomgröße des Tracers: während sich die Werte für ein diffundierendes Atom mit größerem Radius wie z. B. Titan nur um etwa einen Faktor vier unterscheiden, sind es beim kleinsten Tracer, Kobalt, über zwei Größenordnungen. D. h. es fehlt insbesondere der nochmalige deutliche Anstieg in der Diffusionsgeschwindigkeit bei einer nur kleinen Reduktion des Atomradius beim Übergang von Eisen oder Kupfer zu Kobalt. Daß dieses über den gesamten Temperaturbereich gegeben ist, ist in Abbildung 6.11 zu erkennen; die Diffusionskoeffizienten der drei kleineren Elemente liegen jeweils bei nahezu gleichen Werten.

### 6.2.3.3 Größeneffekt der Diffusion

Der Unterschied in den Diffusionsgeschwindigkeiten ist um so geringer, je näher die Zusammensetzung der Proben an  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  liegt – und damit auch je größer die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  ist. Für die Proben, bei denen die Kupfer-Diffusion gemessen wurde, sind in Abbildung 6.14 die Diffusionskoeffizienten von Kobalt, Kupfer, Titan und in zwei Fällen Eisen angegeben für eine Temperatur von 573 K. (Der Wert für Titan in  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{51}\text{Al}_{26}$  ist von höheren Temperaturen extrapoliert unter der Annahme eines sich fortsetzenden Arrheniusverhaltens, wie es für höhere Temperaturen gemessen wurde.) Während das Verhältnis  $D_{\text{Co}}/D_{\text{Cu}}$  in  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  bei ca. 60 liegt, beträgt es in  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  nur 1.4. Für  $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{59}\text{Al}_{11}$ , das eine recht hohe Temperaturdifferenz  $\Delta T$  besitzt (siehe Tabelle 6.8), ist das Verhältnis  $D_{\text{Co}}/D_{\text{Cu}}$  2.6, für die in der Zusammensetzung im Vergleich zu  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  stärker geänderten Legierungen  $\text{Ni}_{22}\text{Zr}_{70.5}\text{Al}_{7.5}$  und  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{51}\text{Al}_{26}$  liegt das Verhältnis bei 7.5 bzw. 10. Man erkennt also eine deutliche Reduktion des Größeneffektes der Diffusion im Vergleich kleiner Tracer mit geringen Differenzen im Radius umso größer der Temperaturbereich  $\Delta T$  ist, siehe Abbildung 6.15.

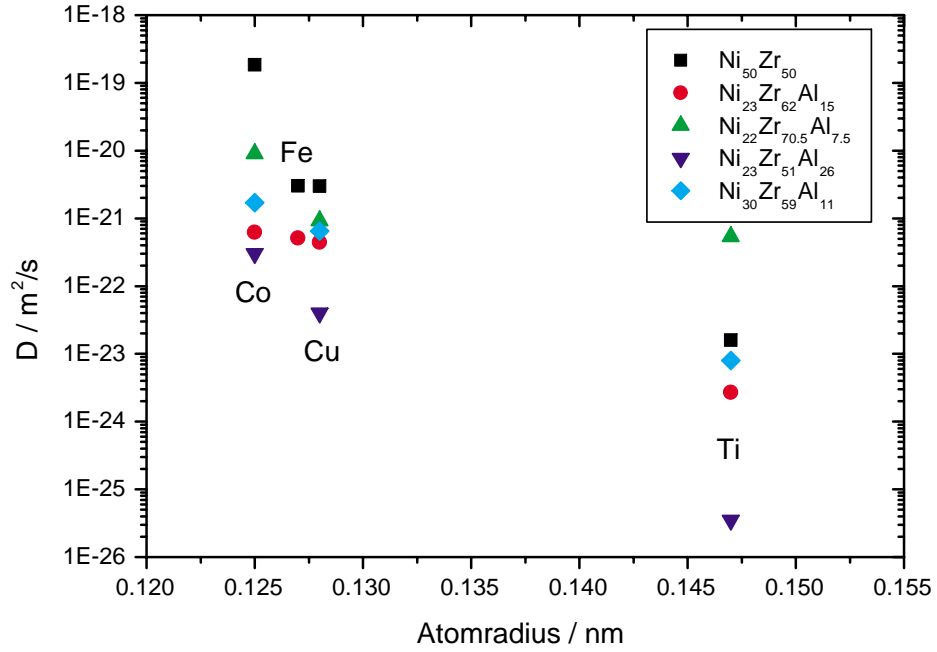


Abbildung 6.14: Diffusionskoeffizienten  $D$  verschiedener Tracer in Abhängigkeit von ihrem Atomradius bei einer Temperatur von 573 K

Tabelle 6.8: Kristallisationstemperatur  $T_x$  und Temperaturbereich  $\Delta T$  (in K)

| Zusammensetzung                                       | $T_x$ | $\Delta T$ |
|---|-------|------------|
| Ni <sub>50</sub> Zr <sub>50</sub>                     | 800   | 0          |
| Ni <sub>23</sub> Zr <sub>62</sub> Al <sub>15</sub>    | 760   | 77         |
| Ni <sub>22</sub> Zr <sub>70.5</sub> Al <sub>7.5</sub> | 680   | 40         |
| Ni <sub>23</sub> Zr <sub>51</sub> Al <sub>26</sub>    | 830   | 25         |
| Ni <sub>30</sub> Zr <sub>59</sub> Al <sub>11</sub>    | 760   | 55         |

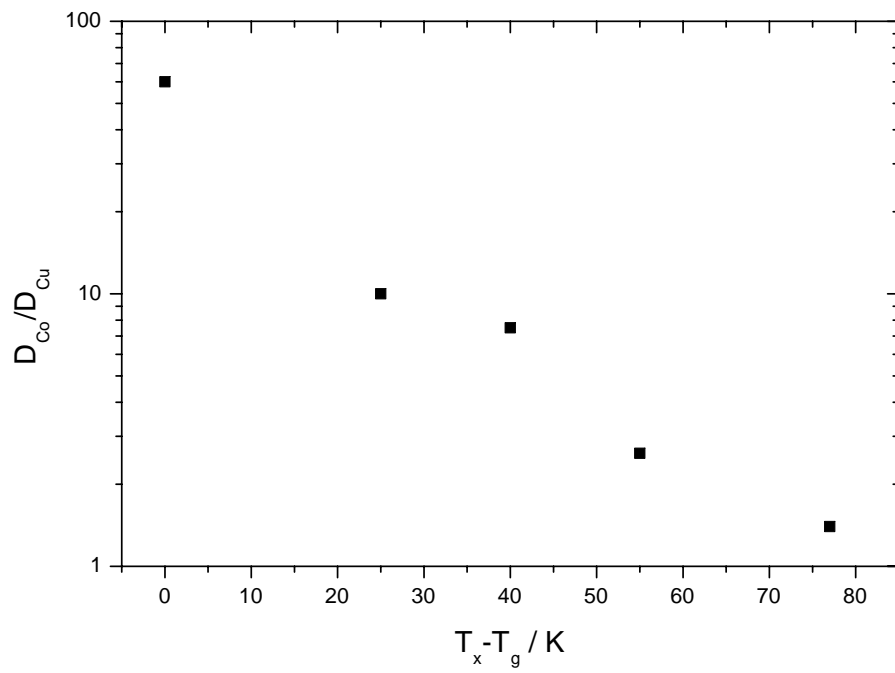


Abbildung 6.15: Verhältnis der Diffusionskoeffizienten von Kobalt und Kupfer bei 573 K in Abhängigkeit der Temperaturdifferenz  $\Delta T = T_x - T_g$  der Legierung

#### 6.2.3.4 Abhängigkeit von $D$ und $T_x$

Das unterschiedliche absolute Niveau, auf denen die Werte der Diffusionskoeffizienten in Abbildung 6.14 liegen, ist mit der Kristallisationstemperatur korrelierbar: Bei einer gegebenen Temperatur ist der Diffusionskoeffizient kleiner für eine Legierung, die eine hohe Kristallisationstemperatur besitzt. Unter Zuhilfenahme der  $T_x$ -Werte aus Tabelle 6.8 erkennt man diesen Trend in Abbildung 6.14: die Diffusionskoeffizienten aller Tracer liegen in  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{51}\text{Al}_{26}$  am niedrigsten, für die Legierungen  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$ ,  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  und  $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{59}\text{Al}_{11}$  höher und relativ dicht zusammen, und zumindest für große Tracer wie Titan in  $\text{Ni}_{22}\text{Zr}_{70.5}\text{Al}_{7.5}$  am höchsten. Die Diffusionskoeffizienten der kleineren Tracer folgen diesem Ablauf nicht genau, da sich bei ihnen die unterschiedliche Größenabhängigkeit auswirkt, so daß z. B. Kobalt in  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  am schnellsten diffundiert. Eng verbunden mit dieser Betrachtung ist der Verlauf der Aktivierungsenthalpie und des Präexponentialfaktors, die im nächsten Abschnitt folgt.

#### 6.2.3.5 Legierungszusammensetzung und Aktivierungsenthalpie

Nimmt die Packungsdichte der Atome zu, so ist zu vermuten, daß die Lücke zwischen benachbarten Atomen, die als Diffusionspfad genutzt werden kann, kleiner und damit die Aktivierungsenthalpie entsprechend größer wird. In Abbildung 6.16 ist die Aktivierungsenthalpie der Diffusion von Kobalt, Kupfer und Gold bzw. Titan in  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  und  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  dargestellt in Abhängigkeit von der Atomgröße, Werte für  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  aus [70]. Sämtliche Aktivierungsenthalpien in  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  sind größer als die in der binären Legierung; insbesondere liegt der Wert für Atome mit kleinem Radius wie Kupfer in  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  ähnlich hoch wie der für das größere Atom Gold in  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$ .

Im Vergleich mit den anderen ternären Legierungen verhält sich die Größe der Aktivierungsenthalpien wie folgt: Für den kleinsten Tracer, Kobalt, ist  $Q$  für die Legierung  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  am größten mit 1.63 eV/Atom, vergleiche Tabelle 6.6. Mit zunehmender Abweichung von dieser Zusammensetzung nimmt die Aktivierungsenthalpie ab, wobei der Rückgang stärker ist für Legierungen, die eine niedrigere Kristallisationstemperatur aufweisen, d. h. für  $\text{Ni}_{34}\text{Zr}_{58}\text{Al}_8$ ,  $\text{Ni}_{22}\text{Zr}_{70.5}\text{Al}_{7.5}$  und  $\text{Ni}_{7.5}\text{Zr}_{73.5}\text{Al}_{19}$  (um 1.3 eV/Atom). Auf der Zirkonium-ärmeren und Aluminium-reicheren Seite ist die Reduktion von  $Q$  nur schwach, auf ca. 1.5 eV/Atom, z. B. bei  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{51}\text{Al}_{26}$ .

Beim nächstgrößeren Tracer, Kupfer, ist das Bild ähnlich, sofern der Bereich mit der geringeren Kristallisationstemperatur betrachtet wird, d. h.  $Q$  sinkt um ca. 0.1 eV/Atom. Die Legierungen mit einer höheren Kristallisationstemperatur jedoch weisen eine größere Aktivierungsenthalpie auf als  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$ , z. B.  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{51}\text{Al}_{26}$  und  $\text{Ni}_{18}\text{Zr}_{57}\text{Al}_{25}$  mit etwas über 2 eV/Atom. Diese Betrachtung ist nicht mehr gültig für Bereiche, die außerhalb einer meßbaren Temperaturdifferenz  $\Delta T$  liegen, d. h. für das Nickel-reiche  $\text{Ni}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Al}_{10}$  und die Legierungen der Reihe  $(\text{Ni}_1\text{Zr}_1)_x\text{Al}_{1-x}$ ; dort liegen die Werte der Aktivierungsenthalpie immer niedriger als die von  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$ .

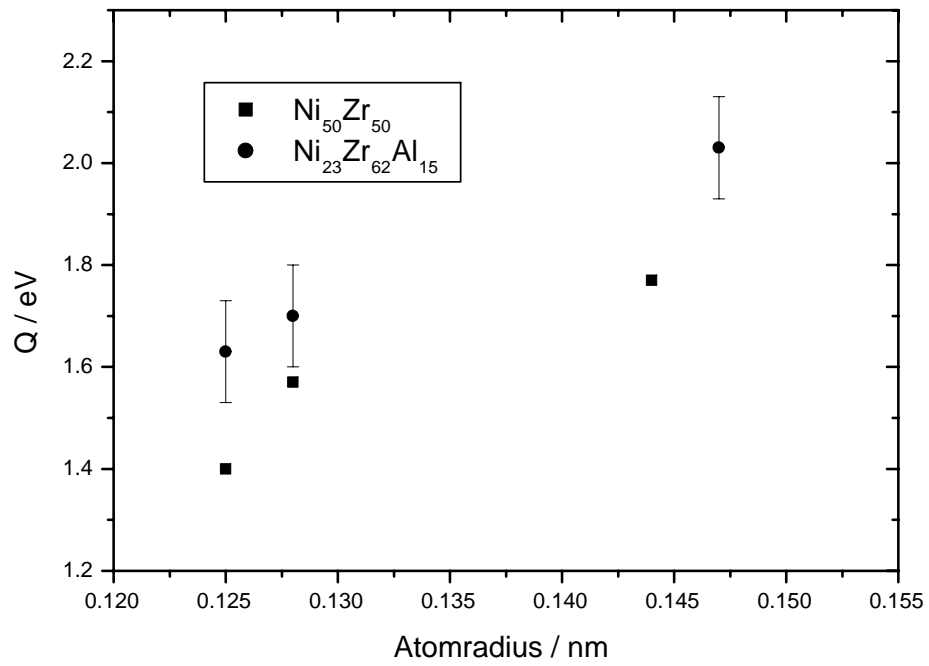


Abbildung 6.16: Aktivierungsenthalpien  $Q$  von  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  und  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  in Abhängigkeit vom Atomradius

Tabelle 6.9: Diffusionskoeffizient  $D$  (in  $\text{m}^2/\text{s}$ ) von Kobalt und Titan bei  $T_g$  für Legierungen mit unterschiedlichen  $\Delta T$ - und  $T_x$ -Werten

| Zusammensetzung                                 | $D_{\text{Co}}(T_g)$ | $D_{\text{Ti}}(T_g)$ |
|---|----------------------|----------------------|
| $\text{Ni}_{22}\text{Zr}_{70.5}\text{Al}_{7.5}$ | 3E-19                | 3E-20                |
| $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$    | 2E-19                | 3E-21                |
| $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{51}\text{Al}_{26}$    | 2E-18                | 2E-19                |

Im Falle der Titan-Diffusion ist die Situation ähnlich der des Kupfers; zwar ist  $Q$  in  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  recht hoch mit etwas über 2 eV/Atom, wird aber wiederum auf der Seite der höheren Kristallisationstemperaturen über- auf der anderen Seite entsprechend unterschritten.

Für einen Vergleich der absoluten Werte der Diffusionskoeffizienten bedeutet dieses, wie schon in Abbildung 6.14 gesehen, daß jene für Legierungen mit hoher Kristallisationstemperatur am niedrigsten liegen. Betrachtet man allerdings die Diffusionskoeffizienten bei den Glasübergangstemperaturen, so sind jene am kleinsten für  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$ , insbesondere für größere Tracer, siehe Tabelle 6.9.

Da, wie oben beschrieben (Anfang des Abschnittes 6.2.2), der Präexponentialfaktor der Aktivierungsenthalpie nach der Beziehung in Gleichung (6.2) folgt, ist die soeben beschriebene Darstellung übertragbar auf den Zusammenhang von Zusammensetzung und Präexponentialfaktor.

### 6.2.3.6 Abhängigkeit von $D$ und $\Delta T$

In obiger Betrachtung traten unterschiedliche Verläufe der Aktivierungsenthalpie mit der Zusammensetzung für die einzelnen Tracer auf, je nachdem wie sich die Kristallisationstemperatur änderte. Bei Legierungen mit konstanter Kristallisationstemperatur kann generell festgehalten werden, daß die Aktivierungsenthalpie sinkt mit abnehmender Temperaturdifferenz  $\Delta T$ . Als Beispiel mögen Legierungen dienen, deren Lage im ternären Diagramm (Abbildung 4.4) ungefähr dem Verlauf der Linie  $T_x=740\text{ K}$  entspricht. Diese sind, sortiert nach fallendem Nickel-Gehalt:  $\text{Ni}_{34}\text{Zr}_{58}\text{Al}_8$ ,  $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{59}\text{Al}_{11}$ ,  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$ ,  $\text{Ni}_{19}\text{Zr}_{67}\text{Al}_{14}$  sowie  $\text{Ni}_{14.5}\text{Zr}_{70}\text{Al}_{15.5}$  und  $\text{Ni}_{7.5}\text{Zr}_{73.5}\text{Al}_{19}$ .

Die Diffusionskoeffizienten von Kobalt und Titan bei 623 K, berechnet nach den Angaben der Parameter in Tabelle 6.6, sind in Tabelle 6.10 angegeben. Sie sind jeweils für die Legierung  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  am niedrigsten und steigen tendenziell an bei einer Änderung des Nickel-Gehaltes von 23 at.%. Daß die Beziehung nicht exakt linear ist, mag daran liegen, daß die Legierungen nicht genau mit denen übereinstimmen, für die der Wert  $T_x=740\text{ K}$  gilt; die Abweichung beträgt teilweise etwa  $\pm 15\text{ K}$ .

Vergleicht man die Diffusionskoeffizienten in den einzelnen Legierungen nicht bei einer

Tabelle 6.10: Diffusionskoeffizient  $D$  (in  $m^2/s$ ) von Kobalt und Titan bei  $T=623\text{ K}$  für Legierungen mit unterschiedlichen  $\Delta T$ - und gleichen  $T_x$ -Werten

| Zusammensetzung             | $D_{Co}(T)$ | $D_{Ti}(T)$ | $\Delta T$ |
|-----------------------------|-------------|-------------|------------|
| $Ni_{34}Zr_{58}Al_8$        | 8.5E-21     | 1.5E-22     | 30         |
| $Ni_{30}Zr_{59}Al_{11}$     | 2E-20       | 3E-22       | 50         |
| $Ni_{23}Zr_{62}Al_{15}$     | 7E-21       | 4E-23       | 77         |
| $Ni_{19}Zr_{67}Al_{14}$     | 1.5E-19     | 9E-22       | 65         |
| $Ni_{14.5}Zr_{70}Al_{15.5}$ | 2E-20       | 1E-22       | 55         |
| $Ni_{7.5}Zr_{73.5}Al_{19}$  | 1E-19       | 2E-22       | 30         |

Tabelle 6.11: Diffusionskoeffizient  $D$  (in  $m^2/s$ ) von Kobalt und Titan bei  $T_g$  für Legierungen mit unterschiedlichen  $\Delta T$ -Werten

| Zusammensetzung             | $D_{Co}(T_g)$ | $D_{Ti}(T_g)$ | $\Delta T$ |
|-----------------------------|---------------|---------------|------------|
| $Ni_{34}Zr_{58}Al_8$        | 4E-19         | 1.5E-20       | 30         |
| $Ni_{30}Zr_{59}Al_{11}$     | 7E-19         | 5E-20         | 50         |
| $Ni_{23}Zr_{62}Al_{15}$     | 2E-19         | 3E-21         | 77         |
| $Ni_{19}Zr_{67}Al_{14}$     | 2E-18         | 2E-20         | 65         |
| $Ni_{14.5}Zr_{70}Al_{15.5}$ | 5E-19         | 8E-21         | 55         |
| $Ni_{7.5}Zr_{73.5}Al_{19}$  | 5E-18         | 5E-20         | 30         |

festen Temperatur, sondern bei deren Glasübergangstemperatur, so ist die beschriebene Tendenz weiterhin gültig, siehe Tabelle 6.11.

Für einen Vergleich der Diffusionskoeffizienten bei der Kristallisationstemperatur ist das Datenmaterial eingeschränkt, da durch das Abknicken der Arrheniusgeraden bei der Glasübergangstemperatur die Meßwerte von Temperaturen unterhalb  $T_g$  nicht über diese Temperatur hinaus extrapoliert werden dürfen, vergleiche Abschnitt 3.2.5.2. Neben den Meßwerten für die Legierung  $Ni_{23}Zr_{62}Al_{15}$  (siehe unten, Abschnitt 6.2.5) bleiben somit nur die Legierungen, die keine meßbare Temperaturdifferenz  $\Delta T$  aufweisen,  $Ni_{60}Zr_{30}Al_{10}$  und  $Ni_{20}Zr_{12.5}Al_{67.5}$ , wobei letztere allerdings wegen der Aufräuhungsprobleme (Tabelle 6.4) nicht berücksichtigt wird. Um die Datenbasis etwas zu erweitern, sei es erlaubt, die Diffusionskoeffizienten in der Legierung mit dem geringsten  $\Delta T$ -Wert ( $Ni_{23}Zr_{51}Al_{26}$ ) um etwa 20 K zu extrapolieren. Soweit aufgrund dieser auf die Temperatur  $T_x$  extrapolierten Daten, Tabelle 6.12, gefolgert werden kann, sind die Diffusionskoeffizienten beider Tracer am größten für  $Ni_{23}Zr_{62}Al_{15}$ .

Tabelle 6.12: Diffusionskoeffizienten  $D$  (in  $m^2/s$ ) von Kobalt und Titan bei  $T_x$

| Zusammensetzung         | $D_{Co}(T_x)$ | $D_{Ti}(T_x)$ |
|-------------------------|---------------|---------------|
| $Ni_{23}Zr_{62}Al_{15}$ | 1E-17         | 8E-19         |
| $Ni_{60}Zr_{30}Al_{10}$ | 5E-18         | 3E-19         |
| $Ni_{23}Zr_{51}Al_{26}$ | 5E-18         | 6E-19         |

#### 6.2.4 Isotopieeffekt

Da das kleinste verwendete Traceratom, Kobalt, nur ein Isotop besitzt, vgl. Tabelle 4.1, ist als Vertreter der kleinen Legierungskomponente Kupfer ausgewählt worden. Als den weiteren Bestandteilen der Legierung ähnliche Atome sind Titan und Hafnium gemessen worden. Diese besitzen zwar je fünf Isotope, ausgewählt wurden aber nur diejenigen, die einen hohen Anteil am natürlichen Vorkommen haben und deren Signal bei der SIMS-Messung nicht mit Matrixionen interferiert, wie z. B.  $^{46}Ti$  und  $^{48}Ti$  mit doppelt geladenen Zirkonium-Ionen oder  $^{180}Hf$  mit  $^{90}Zr_2$ . Der Isotopieeffektparameter wurde demnach ermittelt an den Isotopenpaaren  $^{63}Cu/^{65}Cu$ ,  $^{49}Ti/^{50}Ti$  und  $^{177}Hf/^{178}Hf$ . Diese bieten zwar nicht die größte Massendifferenz der einzelnen Isotope, gewährleisten aber eine zuverlässige Auswertung.

Für eine Auswertung des Isotopieeffektes anhand einer Auftragung nach Gleichung (3.24) benötigt man die Konzentrationen zweier Isotope in der gleichen Tiefe. Bei einer Messung in einem magnetischen Sektorfeld, wie es in dem hier genutzten SIMS-Gerät Verwendung findet, wird nur jeweils eine Masse zu einem bestimmten Zeitpunkt transmittiert, so daß die Intensitäten der betrachteten Isotope genau genommen unterschiedliche Tiefen in der Probe repräsentieren. Die Tiefendifferenz ist zwar gering, die Steigung auf den Flanken der Intensitätskurve allerdings ist groß, siehe Abbildung 6.6.

Eine Auftragung der Meßwerte nach Gleichung (3.24) beispielsweise für Titan zeigt wenig Ähnlichkeit mit einer Geraden, siehe Abbildung 6.17. Die Streuungen bei kleinen Werten für  $\ln c(^{50}Ti)$  sind zurückzuführen auf die relativ großen Intensitätsschwankungen der Meßsignale bei kleinen Zählraten. Allerdings ist auch bei einer Beschränkung auf größere Werte in der Abbildung 6.17 die erhaltene angepaßte Gerade stark von der Wahl des Bereiches abhängig. Daher wurden zur Bestimmung des Isotopieeffektparameters die Meßdaten durch die an diese gefitteten Gaußkurven ersetzt. Damit die tatsächliche Verteilung der Tracer möglichst genau durch die Fitkurve repräsentiert werden kann, ist es vorteilhaft, deutlich mehr Meßpunkte für den Fit zur Verfügung zu haben als z. B. in Abbildung 6.6; daher wurden die hier ausgewerteten Proben nochmals mit anderen Meßparametern (kleinerer Primärionenstrom, größere analysierte Fläche) gemessen.

Eine Auftragung der gefitteten Gaußkurven nach Gleichung (3.24) führt zwangsläufig zu einer perfekten Geraden, Abbildung 6.18. Aus den Steigungen der Geraden und de-



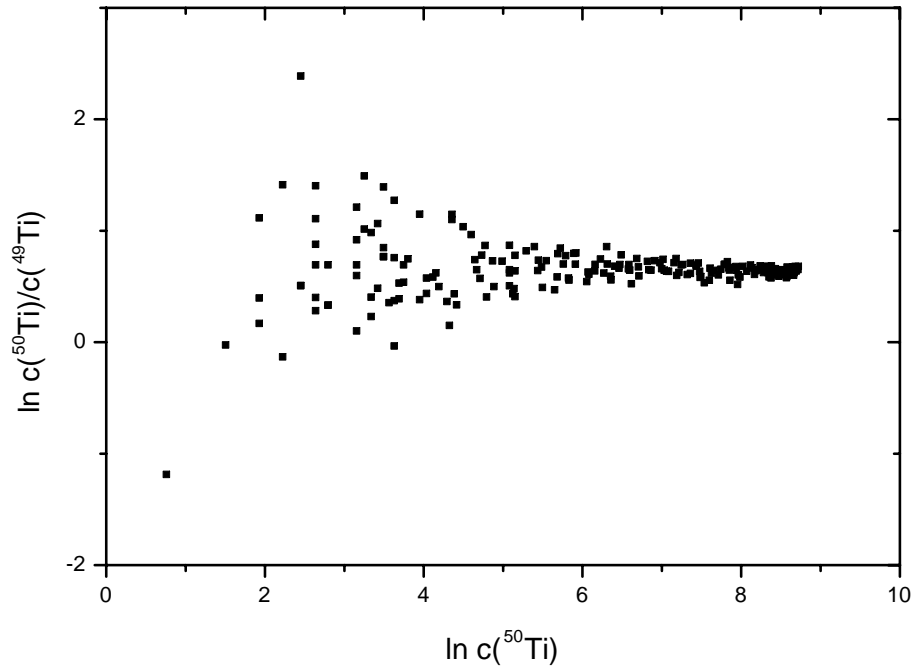


Abbildung 6.17: Meßwerte für Titan, aufgetragen nach Gleichung (3.24)

ren Einsetzen in Gleichung (3.21) ergeben sich für den Isotopieeffektparameter für alle drei Tracer bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur kleine Werte um  $E \approx 0.15$ , siehe Tabelle 6.13. Die beiden Werte für Titan wurden in getrennten Messungen ermittelt und geben einen Eindruck von der erreichten Genauigkeit.

Oberhalb  $T_g$  ändert sich der Isotopieeffektparameter nicht, wie an Tabelle 6.14 am Beispiel des Hafniums zu sehen ist. Wiederum sind aus zwei Versuchen erhaltene Meßwerte angegeben; deren Abweichung von ca. 0.2 voneinander mag groß erscheinen, ist aber nicht ungewöhnlich selbst bei Messungen des Isotopieeffektes mittels Radiotracern [145].

### 6.2.5 Diffusion oberhalb der Glasübergangstemperatur

Die Diffusion unterhalb der Glasübergangstemperatur in  $Ni_{23}Zr_{62}Al_{15}$  ist dargestellt worden in Abbildung 6.11. Erweitert man den Temperaturbereich über 680 K hinaus, so ist eine Änderung der Steigung im Arrheniusdiagramm bei allen Tracern zu registrieren

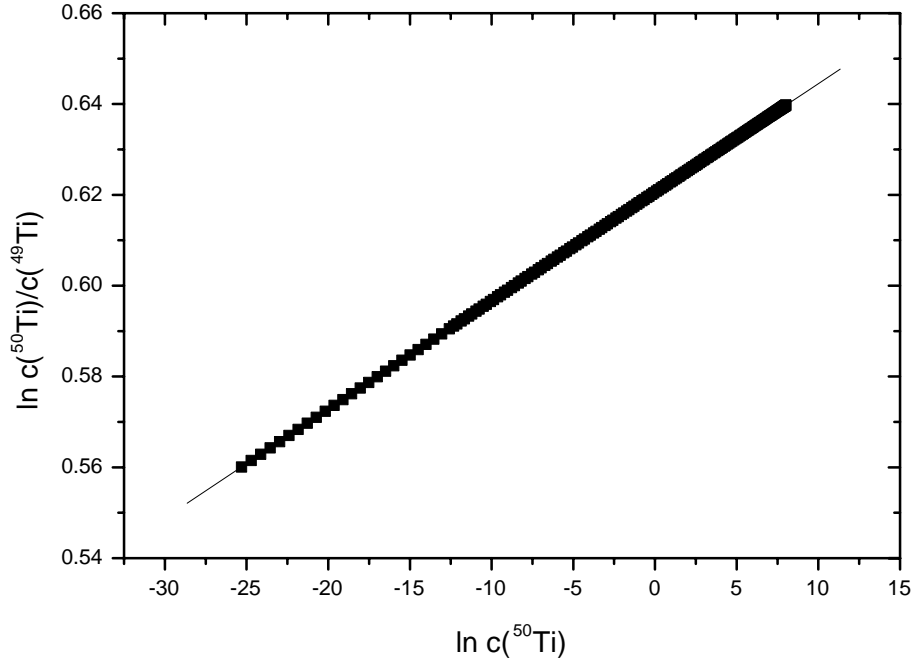


Abbildung 6.18: Angepaßte Werte für Titan, aufgetragen nach Gleichung (3.24)

(siehe Abbildung 6.19) hin zu höheren Beträgen. Die Werte für die Präexponentialfaktoren und Aktivierungsenthalpien im Temperaturbereich der unterkühlten Schmelze sind Tabelle 6.15 zu entnehmen.

Die genannten Werte führen in etwa die in Abbildung 6.12 dargestellte Gerade in der Beziehung zwischen dem Logarithmus des Präexponentialfaktors und der Aktivierungsenthalpie fort, siehe Abbildung 6.20, die sich beschränkt auf die Werte der Legierung  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$ .

### 6.3 Druckabhängige Diffusion

Zur Bestimmung der Druckabhängigkeit der Diffusion wurden Diffusionskoeffizienten von Kobalt in  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  bei verschiedenen Drücken ermittelt. Versuche an Vergleichsproben mit Hafnium als Tracer konnten nicht durchgeführt werden.

Tabelle 6.13: Isotopieeffektparameter  $E$  verschiedener Tracer bei Temperaturen (in K) unterhalb  $T_g$

| Tracer | E    | Temperatur |
|--------|------|------------|
| Cu     | 0.03 | 673        |
| Ti     | 0.13 | 658        |
| Ti     | 0.23 | 658        |
| Hf     | 0.23 | 693        |

Tabelle 6.14: Isotopieeffektparameter  $E$  von Hafnium bei einer Temperatur (in K) oberhalb  $T_g$

| E    | Temperatur |
|------|------------|
| 0.31 | 743        |
| 0.09 | 743        |

Tabelle 6.15: Präexponentialfaktoren  $D_0$  (in  $\text{m}^2/\text{s}$ ) und Aktivierungsenthalpien  $Q$  (in eV) für  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  oberhalb  $T_g$

| Tracer | $D_0$  | Q    |
|--------|--------|------|
| Co     | 6.0E0  | 2.66 |
| Ti     | 3.1E5  | 3.56 |
| Hf     | 6.6E13 | 4.83 |

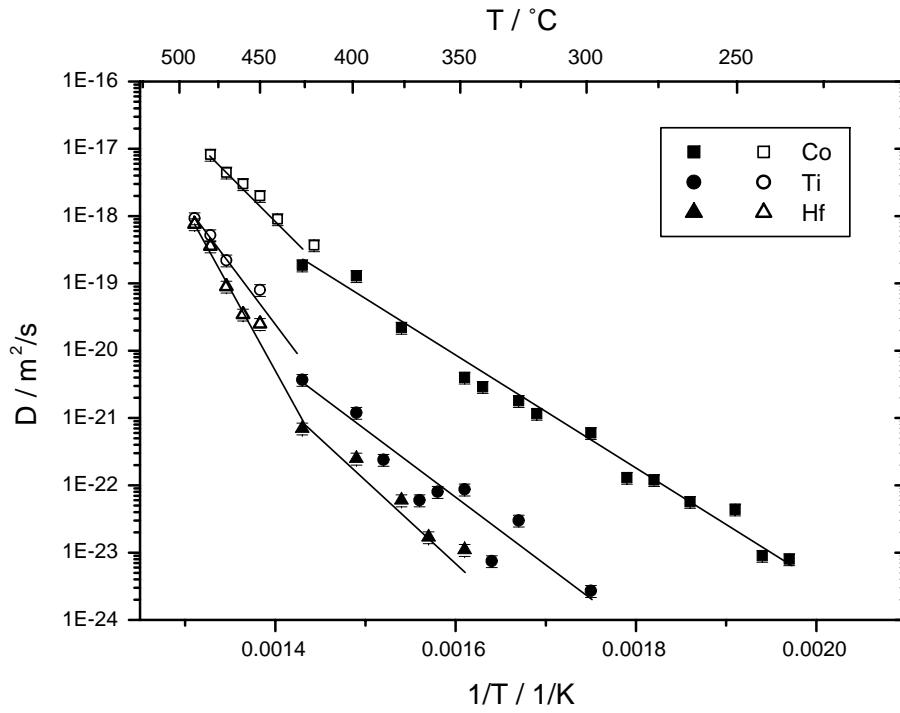


Abbildung 6.19: Diffusionskoeffizienten verschiedener Tracer in  $Ni_{23}Zr_{62}Al_{15}$  unter- und oberhalb  $T_g$  (gefüllte bzw. offene Symbole)

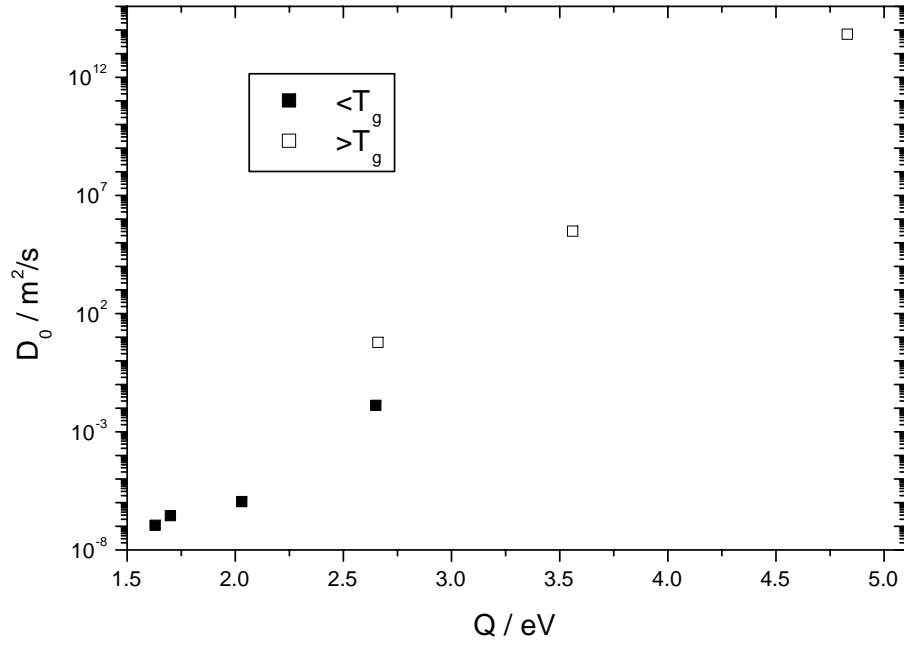


Abbildung 6.20: Zusammenhang der Präexponentialfaktoren und Aktivierungsenthalpien der Legierung  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  unter- und oberhalb der Glasübergangstemperatur (gefüllte bzw. offene Symbole)

### 6.3.1 Atomvolumen von $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$

Zunächst ist das Atomvolumen  $\Omega$  zu bestimmen, das als Einheit für das Aktivierungsvolumen dient. Da in amorphen Materialien keine definierte Gitterkonstante existiert, errechnet sich  $\Omega$  wie folgt aus dem Molvolumen  $V_{mol}$  mit der Avogadrokonstante  $N_A$ :

$$V_{mol} = N_A \Omega \quad (6.3)$$

Das Molvolumen ergibt sich aus der Molmasse  $M_{mol}$  und der Dichte  $\rho$  über:

$$\rho = \frac{M_{mol}}{V_{mol}}, \quad (6.4)$$

wobei die Molmasse als Summe der Atomgewichte  $m_i$  der Legierungskomponenten, gewichtet mit den entsprechenden Molenbrüchen  $x_i$ , darstellbar ist:

$$M_{mol} = (m_{Ni}x_{Ni} + m_{Zr}x_{Zr} + m_{Al}x_{Al}). \quad (6.5)$$

Somit ist das Atomvolumen  $\Omega$  gegeben durch:

$$\Omega = \frac{1}{\rho N_A} (m_{Ni}x_{Ni} + m_{Zr}x_{Zr} + m_{Al}x_{Al}) \quad (6.6)$$

Da die Dichte amorpher Materialien im allgemeinen nicht mit dem gemittelten Wert der gewichteten Komponenten übereinstimmt, erfolgte die Bestimmung anhand einer RBS-Messung an einer Schicht bekannter Dicke (ermittelt über das Ausmessen der Tiefe eines durch eine SIMS-Messung entstandenen Kraters). Daraus ergibt sich eine Dichte  $\rho$  von  $6.35 \text{ g/cm}^3$ , die etwas niedriger liegt als der gemittelte Wert ( $6.48 \text{ g/cm}^3$ ). Dieses stimmt gut überein mit den Daten von [97], in dem die Dichten von verschiedenen Legierungen des Typs  $(\text{Ni}_{0.36}\text{Zr}_{0.64})_x\text{Al}_{1-x}$  ermittelt wurde, welche jeweils um  $0.1\text{-}0.2 \text{ g/cm}^3$  unter den gemittelten Werten lagen. In der Literatur [7] findet sich der Wert von  $6.36 \text{ g/cm}^3$  für amorphes  $\text{Ni}_{25}\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}$ .

Für  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  ergibt sich somit ein Atomvolumen von

$$\Omega = 1.947 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3 \quad (6.7)$$

Dieser Wert, der für Raumtemperatur gilt, wird im folgenden verwendet, wenn auch eigentlich das Atomvolumen bei der Glüh Temperatur gefragt ist; die Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur ist im vorliegenden Fall jedoch nicht bekannt.

### 6.3.2 Aktivierungsvolumen der Kobalt-Diffusion in $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$

Nach Gleichung (3.20) ist die Beziehung von Druck und dem Logarithmus des Diffusionskoeffizienten eine Gerade. In Abbildung 6.21 ist das Ergebnis dargestellt für eine Probe

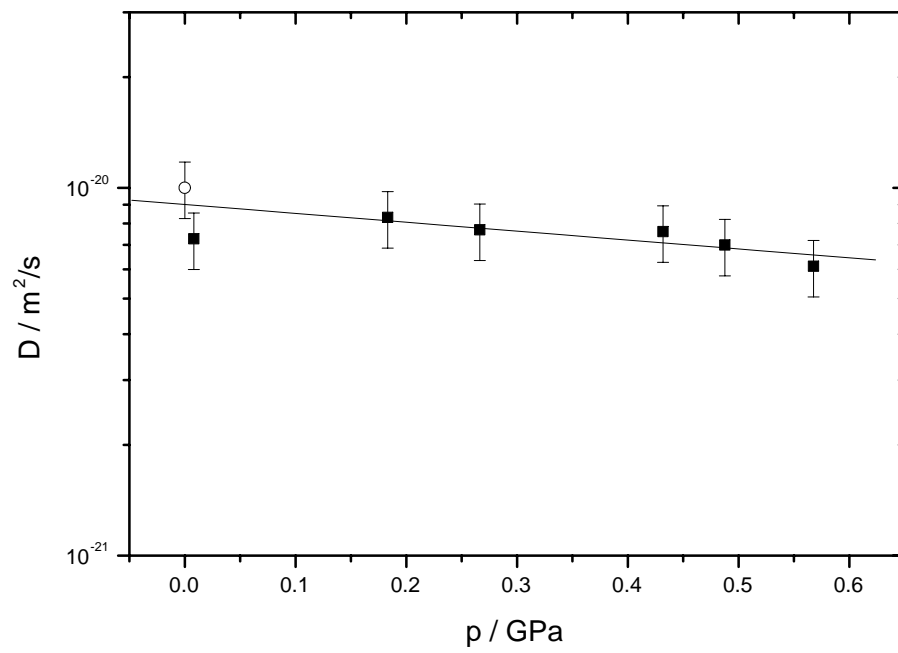


Abbildung 6.21: Druckabhängigkeit der Kobalt-Diffusion in  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$ , Symbole siehe Text

Tabelle 6.16: Druckabhängigkeit der Kobalt-Diffusion in  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  bei  $T=643\text{ K}$

| Druck  | Zeit | D              |
|--------|------|----------------|
| GPa    | s    | $\text{m/s}^2$ |
| 0.0082 | 8848 | 7.26E-21       |
| 0.0925 | 8830 | -              |
| 0.1833 | 8858 | 8.31E-21       |
| 0.2664 | 9207 | 7.69E-21       |
| 0.4319 | 8839 | 7.60E-21       |
| 0.4877 | 8814 | 6.99E-21       |
| 0.5677 | 8856 | 6.12E-21       |

der Zusammensetzung  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  mit Kobalt als Tracer. Die Glühungen wurden etwa 2.5 h lang bei 643 K durchgeführt bei Druckunterschieden von jeweils etwa 0.1 GPa (genaue Werte siehe Tabelle 6.16)<sup>3</sup>.

Zusätzlich eingetragen ist in Abbildung 6.21 der Wert des Diffusionskoeffizienten für die Glühungen im UHV-Ofen (offener Kreis). Der Wert für 0.01 GPa liegt etwas tiefer, auch hinsichtlich der Meßpunkte bei höheren Drücken. Daher wurde für die gezeigte lineare Anpassung der Mittelwert aus den beiden Datenpunkten von 0 und 0.01 GPa genommen. Damit ergibt sich für das Aktivierungsvolumen des Kobalt ein Wert von

$$\Delta V = 6.0 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3 \quad (6.8)$$

Unter Verwendung des Atomvolumens (6.7) ergibt sich inklusive Fehlerabschätzung ein

$$\Delta V = 0.31 \pm 0.2 \Omega \quad (6.9)$$

Berücksichtigt man nur die Meßwerte aus den Druckexperimenten, so liegt das Aktivierungsvolumen bei

$$\Delta V = 0.15 \pm 0.2 \Omega \quad (6.10)$$

## 6.4 Bestrahlungsinduzierte Diffusion

Die Bestrahlung wurde an Proben der Zusammensetzung  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  durchgeführt mit den Tracern Kobalt und Hafnium. Die Energie betrug dabei 2 bzw. 1 MeV, die Dosis lag zwischen  $1\text{E}15$  und  $3\text{E}16$  Ionen/ $\text{cm}^2$ . Die resultierenden Diffusionskoeffizienten für Kobalt sind in Abbildung 6.22 dargestellt.

---

<sup>3</sup>Die Probe bei 0.1 GPa war nicht verwendbar.



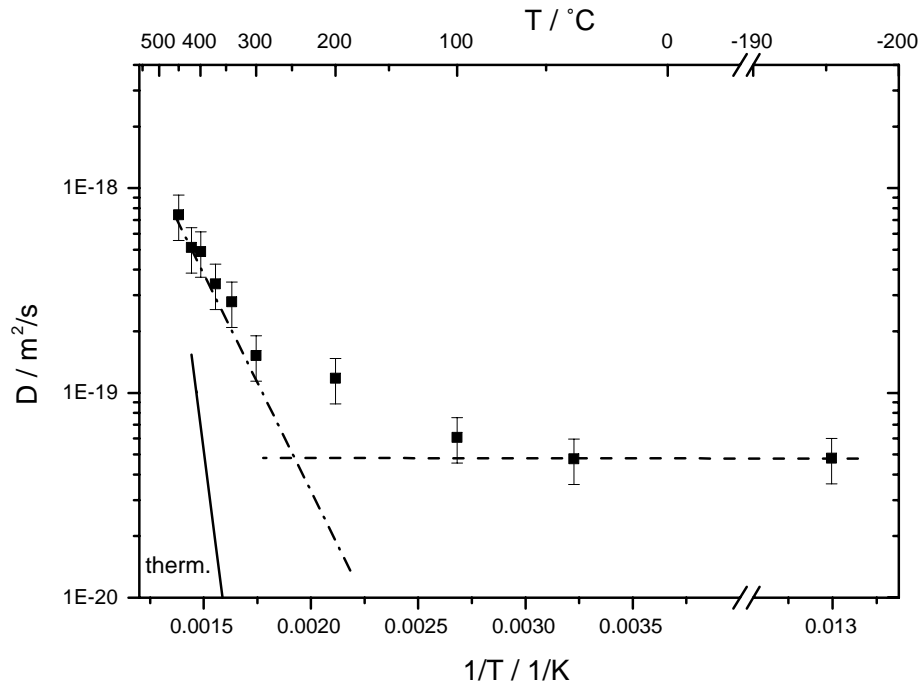


Abbildung 6.22: Diffusionskoeffizienten von Kobalt in  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  als Funktion der inversen Temperatur bei Bestrahlung mit 2 MeV Kr-Ionen

Zu erkennen sind die beiden Beiträge des Ionenmischens (bei tiefen Temperaturen) und der bestrahlungsinduzierten Diffusion. Ersteres äußert sich in einer Verbreiterung des Tracers, der ein Diffusionskoeffizient von etwa  $4E-20 \text{ m}^2/\text{s}$  entspricht. Dieser Wert wird sowohl für eine Bestrahlung bei Raumtemperatur als auch bei Kühlung mit flüssigem Stickstoff erhalten. Zu höheren Temperaturen hin steigt der Diffusionskoeffizient an, wobei dieser Effekt eindeutig auf die Bestrahlung zurückzuführen ist, da die Diffusionskoeffizienten deutlich höher liegen als bei der ebenfalls eingezeichneten thermischen Diffusion.

Zum Vergleich des Effektes der bestrahlungsinduzierten Diffusion in  $Ni_{50}Zr_{50}$  und  $Ni_{23}Zr_{62}Al_{15}$  ist in Abbildung 6.23 der normalisierte Diffusionsparameter  $Dt/\phi F_D$  nach Gleichung (3.27) angegeben; die Werte für  $Ni_{50}Zr_{50}$  stammen aus [57]. Die Kurve für Hafnium reicht nicht bis zu so hohen Temperaturen wie die des Kobalts, da die Proben bei den höheren Temperaturen teilweise kristallisierten, die Werte somit verworfen wurden.

Zwei wesentliche Punkte sind zu erkennen; einerseits eine Größenabhängigkeit, wodurch Kobalt und Kupfer schneller diffundieren als Hafnium bzw. Gold. Andererseits verlaufen die normalisierten Diffusionsparameter für die beiden kleineren Tracer in beiden Proben ähnlich, ebenso die beiden größeren, und liegen ungefähr bei den gleichen Absolutwerten.

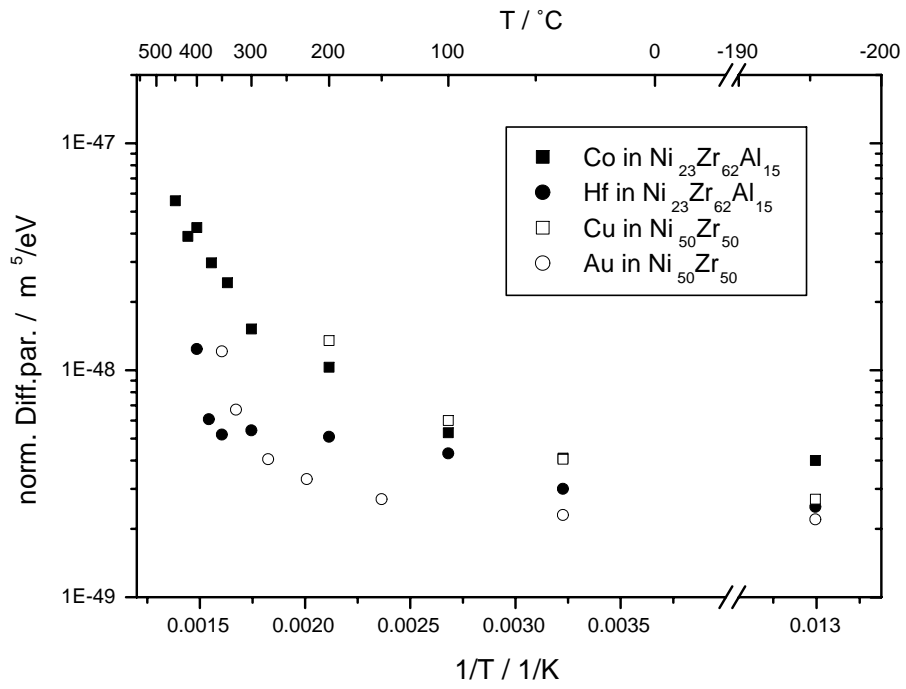


Abbildung 6.23: Normalisierter Diffusionsparameter  $Dt/\phi F_D$  als Funktion der inversen Temperatur

## 7 Diskussion der experimentellen Befunde

### 7.1 Zusammensetzung und Struktur

Wie die Ergebnisse in Abschnitt 6.1 gezeigt haben, lassen sich amorphe Proben aus dem System  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{Al}_z$  reproduzierbar herstellen. Dabei sind zwei Einschränkungen gegeben; zum einen erwies sich der Einsatz einer vierten Verdampfungsquelle als unabdingbar für die gezielte Wahl einer bestimmten Zusammensetzung. Unter Verwendung einer Legierung  $\text{Ni}_x\text{Al}_y$  weicht das endgültige Verhältnis der einzelnen Anteile in der Zusammensetzung vom Wert  $x:y$  ab, so daß z. B. nur eine beschränkte Genauigkeit bei der Herstellung der Proben der Reihe  $(\text{Ni}_1\text{Zr}_1)_x\text{Al}_{1-x}$  möglich war, vergleiche Tabelle 6.1. Die Variation des Verhältnisses der einzelnen Komponenten ist zwar – anders als im Falle von Ni-Zr-Legierungen [114] – innerhalb einzelner Proben vernachlässigbar, macht sich aber bei der Präparation mehrerer Proben nacheinander bemerkbar.

Die zweite Einschränkung liegt im Bereich der Legierungen mit hohem Al-Anteil; die Probe  $\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{12.5}\text{Al}_{67.5}$  ist offensichtlich teilkristallin, obwohl sie im Bereich der in [92] amorph herstellbaren Legierungen liegt. Zwar ist die Datendichte, auf der die Darstellung in Abbildung 4.1 fußt, nicht sehr hoch, siehe Abbildung 1 in [91], jedoch stimmt die Zusammensetzung fast genau mit einer als amorph herstellbar bezeichneten überein. Da sich dieses Problem nur bei dieser Legierung findet, nicht aber bei im gleichen Zeitraum hergestellten Proben, z. B.  $\text{Ni}_{30}\text{Zr}_{59}\text{Al}_{11}$ ,  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{51}\text{Al}_{26}$  sowie die für die Untersuchung der Druckabhängigkeit verwendete Probe der Zusammensetzung  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$ , ist davon auszugehen, daß sich der Bildungsbereich bei der Verwendung zweier unterschiedlicher Herstellungsverfahren (Dampfkondensation und Schmelzspinn Technik) leicht unterscheidet. Dafür spricht ebenfalls, daß die Legierung  $\text{Ni}_{25}\text{Zr}_{31}\text{Al}_{44}$  leicht außerhalb der Grenzen des amorph herstellbaren Bereiches in [92] liegt. In [18] findet sich ein entsprechender Vergleich für das System Co-Zr, bei dem sich je nach Verfahren teilweise recht deutliche Abweichungen ergeben.

Da es sich bei der Legierung  $\text{Ni}_{20}\text{Zr}_{12.5}\text{Al}_{67.5}$  allerdings nur um einen kleinen, abseits der Zusammensetzungen mit hoher Temperaturdifferenz  $\Delta T$  liegenden Teilbereich handelt, ist dessen Nichtbeachtung vertretbar.

Die Wahl der notwendigen vierten Verdampfungsquelle will allerdings gut bedacht sein, denn es erwies sich, daß der Einsatz einer Effusionszelle die suboptimale Lösung darstellt. Aufgrund der Maximaltemperatur von  $2000^\circ\text{C}$  ist sie nicht geeignet für Ma-

terialien, die bei dieser Temperatur einen relativ niedrigen Dampfdruck aufweisen, wie Zirkonium (siehe Tabelle 4.2) oder Tracer wie Hafnium. Auch die beiden anderen Matrixelemente lassen sich nicht mit hinreichenden Raten verdampfen; für Nickel existieren keine geeigneten Tiegel der passenden Größe für höhere Verdampfungsraten, d. h. Temperaturen oberhalb 1500 °C [146]. Aluminium erfordert im Inneren speziell geformte Tiegel, um ein „Kriechen“ des Aluminiums über die Tiegelwand hinaus zu verhindern, bzw. ein abgeändertes Filamentdesign („cold-lip filament“ [147, 148]). Umgehen lassen sich diese Probleme am effektivsten durch Verwendung einer Quelle, die ohne Tiegel arbeitet bzw. diesen nicht mit aufheizt, sondern nur das zu verdampfende Material selbst, d. h. mittels eines Elektronenstrahlverdampfers.

Die Proben sind vermutlich nicht vollkommen sauerstofffrei. Inwieweit dieses auch für die in der Literatur angegebenen Untersuchungen zutrifft, läßt sich nicht mit Bestimmtheit sagen; der Sauerstoffgehalt wird nur selten angegeben, zumeist nur als Abschätzung der Obergrenze (z. B. <2 % [149]). Aus den wenigen vorhandenen Daten ist jedoch ersichtlich, daß die Mindestmenge bei Proben, die im Schmelzspinnverfahren in einer Argon-Umgebung hergestellt wurden ( $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Al}_{10}\text{Pd}_{10}$ ,  $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7.5}$  [150] sowie  $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{27.5}\text{Al}_{7.5}$  und  $\text{Zr}_{66.7}\text{Cu}_{33.3}$  [111]), bei 0.1–0.2 % liegt. Sind bei Verdampfungs-experimenten Druckangaben zu finden, so liegen diese bei ähnlichen Werten wie in dieser Arbeit, z. B.  $5 \cdot 10^{-8}$  Torr [57].

Die in früheren Untersuchungen [16, 58, 69, 106] am System  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y$  angewandte Herstellungsmethode ist also unter den genannten Restriktionen ebenso bei Addition von Aluminium geeignet.

Es sei noch angemerkt, daß sich die Legierung  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  um 2 at.% in ihrer Zusammensetzung unterscheidet von derjenigen, die sich, als Vertreterin der höchsten Glasbildungsfähigkeit, in anderen Untersuchungen finden läßt,  $\text{Ni}_{25}\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}$ . Dieses liegt hauptsächlich daran, daß sich das gewünschte Verhältnis der Komponenten beim Aufdampfen nicht beliebig genau auf die einzustellenden Ratenverhältnisse übertragen läßt. Dieses hätte sich mit einer späteren Version der erstellten Steuerungssoftware umgehen lassen – allerdings ist zu erwarten, daß die Diffusion in  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  und  $\text{Ni}_{25}\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}$  sehr ähnlich ist.

## 7.2 Thermische Diffusion

Eine allgemeingültige Aussage über die Diffusion in einer binären Legierung im Vergleich mit einer ternären Legierung zu treffen, ist problematisch. Einerseits finden sich in der Vielzahl der untersuchten Proben bestimmte Kombinationen von Zusammensetzungen und Tracern, deren Diffusion vom Großteil der Ergebnisse abweicht. Auf der anderen Seite ist die Frage, welche Daten z. B. der binären Legierung als Referenz für Daten aus dem ternären System genommen werden. Da die zusätzliche Komponente, Aluminium, eine mittlere Größe besitzt (vgl. Tabelle 4.1), kann deren Anteil dem Zirkonium oder dem

Nickel zugeordnet werden oder beiden zur Hälfte. Aufgrund des vorliegenden Datenmaterials über die Abhängigkeit der Diffusion von der Zusammensetzung in  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y$  [16] kann festgestellt werden, daß die Diffusionskoeffizienten in der binären Legierung umso höher liegen, je kleiner der Nickel-Anteil ist. Bei 573 K z. B. entspricht der Diffusionskoeffizient von Kupfer in  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  nur etwa dem Doppelten des Minimalwertes. Daher wird im folgenden  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  als Referenzwert genommen, zumal es im allgemeinen um eine Abgrenzung gegenüber tieferen Werten des Diffusionskoeffizienten geht.

Unter den genannten Einschränkungen sei festgehalten, daß die Diffusion bei der Zugabe von Aluminium zu  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y$  im allgemeinen langsamer abläuft als in der binären Legierung. Dieses gilt für alle diffundierenden Spezies, unabhängig von ihrer Atomgröße. Damit bestätigt sich die Annahme aus [7], die als eine der Voraussetzungen für die Bildung eines Massivglases eine im Vergleich zu den konventionellen amorphen Legierungen erniedrigte Diffusionsgeschwindigkeit postulierte.

Die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Legierungszusammensetzung ergab zum einen eine Korrelation mit der Kristallisationstemperatur, derart, daß jene höher sind (bei einer gegebenen Temperatur) bei einer niedrigen Kristallisationstemperatur. Dieses ist nicht überraschend und trat schon, wie oben erwähnt, bei  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y$  auf [16]. Dieses Verhalten erklärt sich daraus, daß bei einer höheren Beweglichkeit der Atome deren zur Kristallisation notwendige Umlagerung eher stattfindet. Wie in Tabelle 6.12 gesehen, liegen die Diffusionskoeffizienten bei der Kristallisationstemperatur um  $10^{-17}$ – $10^{-18}$   $\text{m}^2/\text{s}$ , was innerhalb einer Minute einem Diffusionsweg von ca. 25 nm entspricht.

Der zweite gefundene Effekt war ein Zusammenhang mit der Temperaturdifferenz zwischen  $T_x$  und  $T_g$ ,  $\Delta T$ . Bei gleicher Kristallisationstemperatur und unterschiedlicher Zusammensetzung war die Diffusion am langsamsten im Bereich mit der größten Glasbildungsfähigkeit (um  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$ ), wie es zu obiger Vorstellung paßt. Im Einklang damit steht ebenfalls, daß im Vergleich von Legierungen mit unterschiedlicher Kristallisationstemperatur zumindest der Diffusionskoeffizient bei der Temperatur  $T_g$  am kleinsten war bei einer hohen Temperaturdifferenz  $\Delta T$ .

Auf die weiteren, in Abschnitt 2.3.1 genannten Faktoren zur Massivglasbildung, wird weiter unten eingegangen (Abschnitt 7.9).

Ein zur Verlangsamung der Diffusion bei Addition von Aluminium widersprüchliches Ergebnis findet sich in der Literatur [151], beobachtet bei der Festkörperamorphisierung. Dort soll bei der Amorphisierung von  $\text{Zr}_{100-x}\text{Al}_x/\text{Ni}$ -Dünnschichten die Diffusion von Nickel höher sein als im Falle von  $\text{Zr}/\text{Ni}$ -Schichten. Diese Ergebnisse sind allerdings nicht ohne weiteres übertragbar. Zu bedenken ist dabei, daß der untersuchte Bereich nur klein war ( $5 \leq x \leq 15$ ) und die durchschnittliche Zusammensetzung der amorphen Schichten  $\text{Ni}_{60}\text{Zr}_{36}\text{Al}_4$  betrug, also einen hohen Ni-Anteil besitzt. Zwar kann aufgrund der vorliegenden Daten bestätigt werden, daß ein kleiner Tracer wie Kobalt in der Nickelreichen Probe,  $\text{Ni}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Al}_{10}$ , bei gegebener Temperatur relativ schnell diffundiert – jedoch ist der Diffusionskoeffizient kleiner als im binären System  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$ . Zudem ist bei

der Festkörperamorphisierung damit zu rechnen, daß auftretende Spannungen die Diffusion beeinflussen, so daß die Signifikanz dieser Ergebnisse limitiert ist.

Mit einer Verlangsamung der Diffusion korreliert auch die Beobachtung eines Relaxationseffektes in den ternären Legierungen (Abschnitt 6.2.1), der in auf die gleiche Weise hergestelltem  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  nicht beobachtet wurde [58]. Da sich zur Verringerung des freien Volumens die Atome umordnen müssen, geschieht auch dieses entsprechend langsamer. Einen Einfluß hierauf hat dementsprechend auch die Herstellungsmethode; so ist bei der Präparation mittels des Sputterverfahrens selbst in NiZr ein Relaxationseffekt bei der Diffusion nachzuweisen [103].

Für das dem NiZrAl-System ähnliche CuZrAl wurde in [152] aus der Kristallisationscharakteristik im Vergleich von CuZr zu CuZrAl ebenfalls gefolgert, daß die Zugabe von Aluminium die Diffusion verlangsamt.

### 7.2.1 Vergleich mit Simulationsergebnissen

Da in den im Abschnitt 1 angeführten molekular-dynamischen Simulationen die Struktur und Diffusion in  $\text{Ni}_{25}\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}$  mit der in  $\text{Ni}_{35}\text{Zr}_{65}$  verglichen wird, seien die Ergebnisse an dieser Stelle aufgeführt. Einzelheiten zur Durchführung der Simulationen sind [10] zu entnehmen.

Die Absolutwerte der Diffusionskoeffizienten sind nicht direkt miteinander vergleichbar, da diese in den Simulationen ca. vier Größenordnungen höher liegen als im Experiment; daher erfolgt eine Beschränkung auf den jeweiligen Vergleich der binären und ternären Systeme.

Als wesentliches Ergebnis ist festzuhalten, daß in den Simulationen die Diffusion in  $\text{Ni}_{25}\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}$  höher ausfällt als im Vergleichssystem,  $\text{Ni}_{35}\text{Zr}_{65}$ . Dieses wird zurückgeführt auf einen höheren Anteil an freiem Volumen in der ternären Legierung, der von kleinen Atomen hauptsächlich durch Einzelsprünge zur Diffusion genutzt wird. Dementsprechend wird auch das Verhältnis der Glasübergangstemperaturen der beiden Legierungen nicht richtig wiedergegeben: entgegen den experimentellen Daten liegt  $T_g$  in den Simulationen für  $\text{Ni}_{25}\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}$  bei einer tieferen Temperatur.

Damit ergeben die Simulationen das genaue Gegenteil der im Abschnitt 6.2 vorgestellten Resultate der Diffusionsexperimente. (Es sei wiederholt, daß sich aufgrund der oben erwähnten Beziehung von Ni-Anteil und Diffusionskoeffizienten die Unterschiede nicht aus der Wahl des unterschiedlichen Referenzsystems erklären lassen.) Insofern sind diese Simulationen für die Aufklärung der vorherrschenden Diffusionsmechanismen nicht hilfreich, es sei denn im Umkehrschluß: sind kleine Atome schneller, wenn das freie Volumen größer ist, so könnte eine Reduktion desselben ihre abnehmende Geschwindigkeit erklären. Dieses war auch die These, die von den Entdeckern der Glasbildungsfähigkeit des Systems  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{Al}_z$  angeführt wurde [92].

Es sei darauf hingewiesen, daß die Simulationen im Falle der binären Legierungen sehr wohl in der Lage waren, die Meßergebnisse nachzuvollziehen, z. B. für  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y$  (Meßwer-

te: [16], Simulation: [85]). Daher werden im folgenden durchaus Simulationsergebnisse als Referenzen aufgeführt, zumal sich die meisten Arbeiten nur mit binären Systemen beschäftigten.

### 7.2.2 Größenabhängigkeit der Diffusion

Unter dem Gesichtspunkt des reduzierten freien Volumens sei die Größenabhängigkeit der Diffusion betrachtet. Es wurde für  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  vermutet [58], daß kleinere Atome sich über einen Einzelsprungmechanismus bewegen. Dieser führt zu einer starken Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Atomgröße des diffundierenden Atoms. Die Teilnahme an einem kollektiven Prozeß, wie für größere Atome, ist zwar möglich, aber Einzelsprünge dominieren. Mit zunehmender Packungsdichte wird ein direkter Sprung eines kleinen Atoms behindert, so daß nur durch kollektive Mitbewegung von Umgebungsatomen Platzwechsel stattfinden können. Dieses führt zu den zwei Konsequenzen eines reduzierten Diffusionskoeffizienten einerseits und zweitens einem Verschwinden der Größenabhängigkeit der Diffusion bei kleinen Tracern mit nur geringen Unterschieden in ihrem Atomradius, wie Kobalt, Kupfer und Eisen. Die Auswirkungen werden um so stärker, je niedriger das freie Volumen ist; entspricht die höchste Glasbildungstendenz bei der Zusammensetzung  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  der höchsten Packungsdichte, so erklärt sich der Zusammenhang von beobachteter Temperaturdifferenz  $\Delta T$  und dem Verhältnis der Diffusionskoeffizienten von Kobalt und Kupfer in Abbildung 6.15.

Diese Betrachtung ist nur dann zulässig, wenn man von einer gleichbleibenden Atomgröße der einzelnen Tracer ausgehen kann. Da das Fehlen einer signifikanten Größenabhängigkeit ebenfalls beobachtet worden ist für die Atome Nickel, Kobalt und Eisen in den beiden Glasbildnern  $\text{Co}_{58}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$  [153] und  $\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$  [143, 154] erscheint eine Angleichung der Atomradien in allen unterschiedlichen Systemen unwahrscheinlich.

## 7.3 Isotopieeffekt

Eine kollektive Bewegung mehrerer Atome bei der Diffusion entspricht einem kleinen Isotopieeffektparameter  $E$ , siehe Abschnitt 3.2.3. Wie in Abschnitt 6.2.4 dargestellt, sind die ermittelten Werte für den Isotopieeffektparameter in  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  sowohl für große Atome wie Hafnium als auch kleinere Atome wie Kupfer nicht nur klein, sondern innerhalb der gegebenen Genauigkeit gleich. Dieses spricht dafür, daß die Diffusion aller vorhandenen Atome nur noch kollektiv stattfindet.

Das Ergebnis ist konsistent mit den bisherigen Messungen an anderen Systemen. Der Isotopieeffekt liegt generell in allen untersuchten metallischen Gläsern bei Werten um  $E=0.1$ , z. B. in  $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7.5}$ , auch oberhalb der Glasübergangstemperatur [155], oder  $E=0$  in  $\text{Co}_x\text{Zr}_{1-x}$  mit  $0.31 \leq x \leq 0.86$  [149]. Ist letzteres auf das System  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  übertragbar, für das keine eigenen Untersuchungen des Isotopieeffektes vorliegen, so



sprache dieses gegen einen Einzelsprungmechanismus für kleine Tracer. Solange keine Messungen dazu durchgeführt sind, bleibt dieses unsicher. Zumindest in Simulationen am System  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  fand [85] einen hohen Anteil an Einzelsprüngen für den kleineren Bestandteil Nickel.

Neuere Simulationen, die den Isotopieeffekt untersuchten, kamen zu dem Ergebnis, daß dieser auf einem Effekt der „Massenverdünnung“ (siehe Abschnitt 3.2.3) durch die Mitbewegung benachbarter Atome zustande kommt [156]. Wegen der notwendigen guten Statistik aufgrund der Kleinheit des Effektes (siehe Abschnitt 3.2.3) beschränken sich diese Untersuchungen bisher allerdings auf monoatomare Lennard-Jones-artige unterkühlte Flüssigkeiten.

## 7.4 Druckabhängigkeit der Diffusion

Es bleibt die Frage, inwieweit thermische Defekte bei der Diffusion eine Rolle spielen. Im Vergleich mit den Daten für das Aktivierungsvolumen von Kobalt in  $\text{Ni}_x\text{Zr}_{1-x}$  mit  $0.42 \leq x \leq 0.62$  [69], die im Bereich von  $0.8\text{--}1.6\ \Omega$  liegen, ist der in  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  gemessene Wert von ca.  $0.3\ \Omega$  (Abschnitt 6.3) deutlich niedriger. Unter der oben aufgeführten Annahme, daß in der binären Legierung kleine Atome unter Einbeziehung von Leerstellen diffundieren, ließen sich die hohen Werte erklären. Beim Übergang zu einem kollektiven Prozeß im ternären System sinkt das Aktivierungsvolumen entsprechend stark ab.

Es ist allerdings zu beachten, daß das Aktivierungsvolumen in  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y$  eine andere Abhängigkeit von der Zusammensetzung aufzeigt als die thermische Diffusion und somit nicht ohne weiteres erklärbar ist. Offensichtlich ist die Bestimmung des Aktivierungsvolumens nicht einfach, was sich daran zeigt, daß einige veröffentlichte Werte im Laufe der Zeit Veränderungen erfahren: so ist z. B. der Wert für Hafnium in  $\text{Ni}_{54}\text{Zr}_{46}$  von  $10.5\ \text{\AA}^3$  [103] auf  $8.2\ \text{\AA}^3$  [142] gesunken. Ebenso sind die Angaben für die Druckabhängigkeit in  $\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$  in der Literatur etwas inkonsistent; da die Werte mit fortschreitendem Veröffentlichungsdatum kleiner werden [13, 154, 157], seien die Angaben der spätesten [13] als endgültig angenommen.

Bei der Bestimmung des Aktivierungsvolumens in  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y$  [69] finden sich keine Angaben über eine mögliche Zeitabhängigkeit; es wurde vermutet, daß die hohen Werte für das Aktivierungsvolumen in  $\text{NiZr}$  durch nicht ausreichende Relaxation beeinflusst sein könnten, denn im allgemeinen ist die Druckabhängigkeit im Herstellungszustand größer als nach der Relaxation [158]. Da die Proben in [69] allerdings durch Elektronenstrahlverdampfung hergestellt wurden, ist dieses auszuschließen.

Es existieren neuere Messungen des Aktivierungsvolumens von Kupfer in  $\text{Ni}_{54}\text{Zr}_{46}$  [142], die zu kleineren Werten von etwa  $0.2\ \Omega$  gelangten, also ca. einen Faktor sieben bis acht unter dem für Kobalt. Auf der anderen Seite findet sich in dem dem  $\text{NiZr}$  ähnlichen  $\text{Co}_{42}\text{Zr}_{58}$  für die Nickel-Diffusion ein hoher Wert von  $0.66\ \Omega$  [158]. Da das Datenmaterial demzufolge unübersichtlich, teilweise widersprüchlich ist, sei der Blick

erweitert auf Untersuchungen an anderen metallischen Gläsern:

Es lassen sich zwei Arten unterscheiden: In Metall-Metalloid-Gläsern ist praktisch keine Druckabhängigkeit gefunden worden; so lag das Aktivierungsvolumen in  $\text{Fe}_{39}\text{Ni}_{40}\text{B}_{21}$  [65] bzw.  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$  [67] bei  $-0.1 \pm 0.1 \Omega$ . Ebenso vernachlässigbar war der Effekt in  $\text{Co}_{76.7}\text{Fe}_2\text{Nb}_{14.3}\text{B}_7$  [68].

In Metall-Metall-Gläsern treten beide Phänomene auf, was sich am System  $\text{Co}_x\text{Zr}_{1-x}$  verdeutlichen läßt: Während die Druckabhängigkeit sehr gering ist in  $\text{Co}_{81}\text{Zr}_{19}$  [159], finden sich daneben aber auch in  $\text{Co}_x\text{Zr}_{1-x}$  mit  $0.31 \leq x \leq 0.86$  hohe Aktivierungsvolumina [149]. Eine deutlichere Druckabhängigkeit ist auch in  $\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$  gegeben. Messungen im Bereich der unterkühlten Schmelze ergaben ein Aktivierungsvolumen zwischen  $0.35$  und  $0.64 \Omega$ , je nach Temperatur [13].

Für die Interpretation interessant ist, daß also auch die Kombination von großem Aktivierungsvolumen und kleinem Isotopieeffekt auftritt. Daraus kann man schließen, daß hohe Aktivierungsvolumina nicht notwendigerweise einen leerstellenähnlichen Einzelsprungmechanismus nahelegen, der einen Isotopieeffekt der Größenordnung eins aufweisen müßte.

In [160] gelang es, für das Aktivierungsvolumen von  $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$  den Formations- und den Migrationsanteil getrennt zu bestimmen; diese besitzen den gleichen Wert von jeweils etwa  $0.3 \Omega$ , woraus die Autoren folgern, daß, auch wenn das Aktivierungsvolumen selbst einen Wert von ungefähr einem Atomvolumen annimmt, man nicht notwendigerweise auf einen leerstellenartigen Prozeß der Diffusion schließen darf. Dieses war schon im Rahmen des Freie-Volumen-Modells bemerkt worden, siehe Abschnitt 3.3.2.2.

Die Erklärung für eine signifikante Druckabhängigkeit bei gleichzeitigem Fehlen eines Isotopieeffektes ist eine Diffusion über delokalisierte, thermische Defekte [149]. Ein Beispiel für diese ist das verteilte freie Volumen im Rahmen des gleichnamigen Modells, Abschnitt 3.3.2.2.

Abschließend sei noch erwähnt, daß auch im Falle kristalliner Materialien die Größe der Aktivierungsvolumina bisweilen keine eindeutigen Schlüsse zuläßt; für kleine (Kobalt) und große Atome (Zirkonium) in  $\alpha\text{-Ti}$  bzw.  $\alpha\text{-Zr}$  finden sich gleiche Werte von ca.  $0.2 \Omega$ , obwohl es sich um zwei verschiedene Diffusionsmechanismen handelt [142].

## 7.5 Bestrahlungsinduzierte Diffusion

Die Resultate für die bestrahlungsinduzierte Diffusion lassen darauf schließen, daß die Defekte, die durch die Bestrahlung in der Probe induziert werden, für die Diffusion genutzt werden. Dieses ist allerdings kein Hinweis auf einen indirekten Diffusionsmechanismus, wie in [153] dargelegt wurde, da die Bestrahlung mit schweren Ionen neue Arten von Defekten erzeugen kann, die weit vom thermischen Gleichgewicht entfernt sind.

Wenn auch Punktdefekte für die Diffusion ohne Bestrahlung entscheidend wären, so dürften sich die Parameter, die die Diffusion beschreiben, d. h. der Präexponentialfaktor

und die Aktivierungsenthalpie, nicht allzu sehr voneinander unterscheiden. Es existieren allerdings erhebliche Differenzen; für  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  sind beide oben genannten Parameter wesentlich höher.

Die Erhöhung der Diffusion auch in der ternären Legierung kann so erklärt werden, daß zusätzlich zu der kollektiven Bewegung weitere Möglichkeiten eröffnet werden unter Einbeziehung der erzeugten Defekte. Damit ähnelt dieser Fall dem der nicht-relaxierten amorphen Legierungen, bei denen sich ebenfalls eine verstärkte Diffusion findet. Molekulardynamische Simulationen an FeZr-Gläsern, die Bestrahlungsschäden mit einbezogen, haben gezeigt, daß Diffusion durch thermisch aktivierte Sprünge nur dort stattfindet, wo die Bestrahlung entsprechend „unrelaxierte“ Bereiche erzeugt [153].

## 7.6 Beziehung von $D_0$ und $Q$

Die lineare Beziehung zwischen  $\ln D_0$  und  $Q$  wurde in der Literatur schon einige Male aufgeführt, z. B. [153, 161, 162]. Werte für die Parameter  $A$  und  $B$ , vergleiche Gleichung (6.2), in Massivgläsern von  $4.8\text{E-}19\text{ m}^2/\text{s}$  bzw.  $0.056\text{ eV/Atom}$  [163] unterscheiden sich nur unwesentlich von denen in konventionellen metallischen Gläsern bzw. den in Abschnitt 6.2.2 angegebenen. Sofern man nicht von einem experimentellen Artefakt ausgeht, wie [164], kann man daraus einen hochkooperativen Diffusionsmechanismus ableiten. Mit diesem läßt sich die Größe der Parameter aus einer Betrachtung im Rahmen der Freies-Volumen-Theorie erklären [163].

Der Präexponentialfaktor  $D_0$  variiert über mehrere Größenordnungen; dieses wurde in [84, 89] erklärt im Falle hoher Werte durch die kollektive Bewegung benachbarter Atome, wodurch sich auch die hohe Aktivierungsenthalpie ergibt. Kleine Werte des Präexponentialfaktors sind Folge einer negativen Migrationsentropie, da sich über die Agglomeration von verschmiertem freien Volumen durch statistische thermische Fluktuationen eine Quasi-Leerstelle bildet.

Da das Verhältnis der beiden Parameter sich oberhalb der Glasübergangstemperatur nicht ändert, ist von keinem Wechsel des Diffusionsprozesses bei dieser Temperatur auszugehen [163].

## 7.7 Diffusion in der unterkühlten Schmelze

Obwohl die Arrheniuskurve in der Nähe der Glasübergangstemperatur ein Abknicken aufweist, kann ein Übergang von – wie auch immer gearteten – Sprungprozessen zu einem flüssigkeitsähnlichen viskosen Fließen ausgeschlossen werden. Bei letzterem müßte der Isotopieeffektparameter in der Nähe von eins liegen [165]. Messungen im Bereich der unterkühlten Schmelze, siehe das Resultat für Hafnium in  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  in Abschnitt 6.2.5 sowie [155] für die Legierungen  $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7.5}$  und  $\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$ , belegen, daß sich der Isotopieeffektparameter oberhalb der Glasübergangstemperatur nicht

ändert, d. h. bei einem Wert von  $E \approx 0.1$  bleibt. Die Modenkopplungs-Theorie sagt zwar einen solchen Übergang voraus, dieser liegt jedoch bei einer deutlich höheren Temperatur  $T_c$ . Diese ist dadurch definiert, daß beim Abkühlen der Käfig von umgebenden Atomen einfriert und dann nur noch durch Sprungprozesse verlassen werden kann.

Der Grund für das Abknicken ist daher darin zu suchen, daß das freie Volumen oberhalb  $T_g$  zunimmt. Dessen Anteil kann mittels der Positronenannihilation untersucht werden. In den beiden Legierungen  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  und  $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$  wurde ein deutlicher Anstieg der Positronenlebensdauer und damit des Anteils an freiem Volumen bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur festgestellt [166,167]. Da sich also die Struktur mit der Temperatur ändert, repräsentiert die Steigung nicht mehr die Aktivierungsenthalpie.

In [13] konnten die Diffusionsdaten verschiedener Tracer in  $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$  und  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  mittels der Verläufe von  $T_g$  und  $T_x$  so erklärt werden, daß teilweise im Bereich des Glases und teilweise in der unterkühlten Schmelze gemessen wurde. Erreicht man bei der Wärmebehandlung nur mit einem Teil der Proben das Gebiet der unterkühlten Schmelze, so weist die Arrheniuskurve einen Knick auf. Die häufig beobachtete Abhängigkeit der Temperatur, bei der das Abknicken auftritt, von der Atomgröße wird dadurch erhalten, daß große Atome in der Regel bei einer gegebenen Temperatur langsamer diffundieren und daher zum Erreichen einer typischen Diffusionsweite länger wärmebehandelt werden als Proben mit kleineren Traceratomen. Mit zunehmender Zeit gelangt man in den Bereich der unterkühlten Schmelze. Eine Änderung des Diffusionsmechanismus wird in [13] verneint, die schnellere Diffusion im Glas durch die Nutzung des in unterschiedlichem Ausmaß vorliegenden freien Volumens erklärt.

## 7.8 Diffusionsmechanismen

Die Kombination der präsentierten Daten ergibt folgendes Bild der Diffusion im System  $Ni_xZr_yAl_z$ :

Die unterschiedliche Auswirkung der Addition von Aluminium auf verschieden große Traceratome, insbesondere das Verschwinden des Größeneffektes der Diffusion für kleine Atome legt nahe, daß durch die Erhöhung der Packungsdichte den kleinen Atomen mögliche Diffusionspfade verbaut werden. Dieses sind, in Anlehnung an den Fall in kristallinen Materialien, vermutlich Einzelsprungprozesse, welche für kleine Atome in Molekuldynamik-Simulationen auftreten [85,156]. Somit verbleibt die kollektive Bewegung mehrerer Atome als potentieller Mechanismus für alle Traceratome. Ein gewichtiges Argument hierfür ist der gefundene kleine Isotopieeffektparameter. Auch wenn sich eine Druckabhängigkeit und bestrahlungsinduzierte Diffusion finden lassen, sprechen diese nicht gegen dieses Modell. Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Druck ist zwar erkennbar, aber weit schwächer ausgeprägt als bei der binären Legierung oder auch im Falle nicht-relaxierter Legierungen [158]. Eine Nutzung von delokalisierten Defekten,

die durch Fluktuationen lokal agglomerieren, könnte den beobachteten Effekt erklären. Wenn auch große Atome wie Zirkonium bzw. Hafnium dazu in der Lage sind, müßte sich die gleiche Druckabhängigkeit finden; ansonsten blieben die unten genannten kollektiven Verlagerungen. Die bestrahlungsinduzierte Diffusion beweist nur, daß Defekte zur Fortbewegung genutzt werden können, wenn sie vorhanden sind, nicht aber deren zwingende Notwendigkeit hierfür.

Wie genau sich die kollektive Bewegung der Atome abspielt, kann aus den Ergebnissen nicht abgeleitet werden; alle weiteren Erkenntnisse lassen sich nur über Simulationen gewinnen. Bei diesen sieht man, daß sich bildende Fehlstellen keine sphärische Form aufweisen, wie etwa eine Leerstelle in einem Kristallgitter, so daß ein Einzelprung dorthinein unwahrscheinlich ist. Vielmehr ist der Prozeß ein gradueller, bei dem sich mehrere Atome gleichzeitig bewegen<sup>1</sup> [168]. Beobachtet werden zumeist kettenartige [84, 153, 168], seltener ringartige [85], Verschiebungen einer Reihe von zumeist fünf bis zehn Atomen.

Dabei findet man für binären Legierungen sowohl Reihen, die nur aus der kleineren Komponente bestehen, als auch solche, an denen beide beteiligt sind [84]. Dieses erklärt den weiterhin meßbaren Größeneffekt zwischen kleinen und großen Atomen.

Für binäre Legierungen können weitere Diffusionsmechanismen nicht ausgeschlossen werden, wobei die jeweilige Gültigkeit stark von der Zusammensetzung und damit auch von der Struktur abhängen kann, z. B. in  $\text{Co}_x\text{Zr}_{1-x}$  [149].

## 7.9 Kristallisation und Glasbildung

Unter Rückblick auf obige Ergebnisse sei im folgenden auf Grundlage der Vorstellung nach [7] zur Bildung von Massivgläsern das System  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{Al}_z$  betrachtet. In Abschnitt 4 ist auf die vorhandenen Atomgrößendifferenzen von 15 % (Ni-Al) bzw. 12 % (Al-Zr) der Komponenten hingewiesen worden. Die daraus folgende hohe Packungsdichte manifestiert sich in einer deutlichen Verlangsamung der Diffusion, wobei wahrscheinlich nur noch kollektive Mechanismen vorherrschend sind.

Warum nun die höchste Temperaturdifferenz  $\Delta T$  gerade bei der Zusammensetzung  $\text{Ni}_{25}\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}$  auftritt, liegt zum einen darin begründet, daß in der Nähe die höchsten negativen Werte für die Mischungsenthalpie gefunden werden [94]. Der abgeleitete Verlauf des Cowley-Ordnungsparameters (ein Maß für die chemische Nahordnung) weist ein Maximum bei 17 at.% Nickel und 33 at.% Aluminium auf [169]. In der Umgebung von  $\text{Ni}_{25}\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}$  herrscht also eine deutliche Abweichung von der statistischen Verteilung in der Zahl der nächsten Nachbarn einer bestimmten Atomsorte um ein Bezugsatom herum.

Messungen der Struktur von  $\text{Ni}_{25}\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}$  bestätigen, daß eine kurzreichweitige Ordnung vorliegt: die Anzahl der Zr-Al-Paare liegt nahe null im amorphen Zustand [7, 100].

---

<sup>1</sup> „comparable with the wriggling motion of people in a fully packed bus“ [168]

Mit der angebrachten Vorsicht gegenüber den Simulationen in [10] zeigt sich dort ebenfalls, daß Nickel-Atome bevorzugt von Zirkonium umgeben sind. (Die dort gefundenen Al-Al-Paare sind in Feldionenmikroskopie-Messungen allerdings nicht zu sehen [170].)

Das Phasendiagramm von  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{Al}_z$  ist schon in Abbildung 4.4 dargestellt worden; der Einfachheit halber sei es wiederholt, allerdings in der Orientierung der anderen ternären Diagramme, d. h. um  $120^\circ$  gedreht, Abbildung 7.1. Zwar ist dieses für eine höhere Temperatur ( $800^\circ\text{C}$ ) gültig; jedoch existiert zum einen keine Quelle für eine Darstellung bei tieferen Temperaturen, zum anderen sind alle relevante Phasen eingezeichnet, siehe unten.

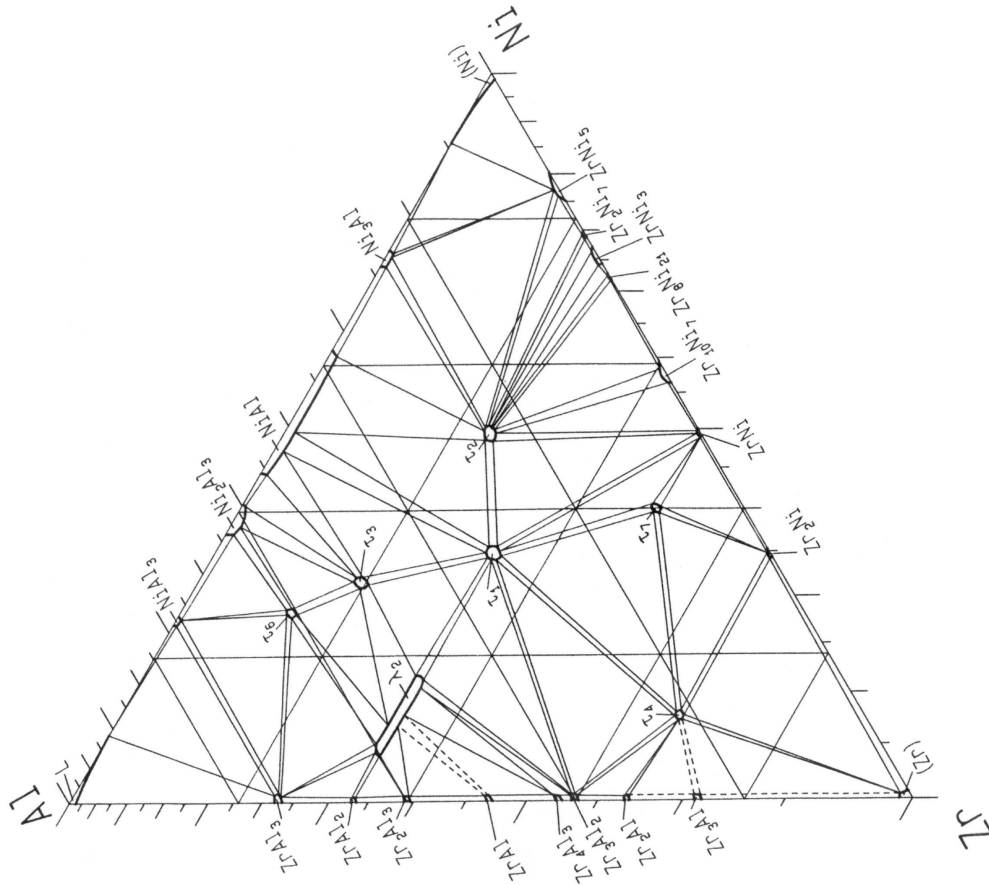


Abbildung 7.1: Phasendiagramm von  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{Al}_z$  bei  $800^\circ\text{C}$

Kristalline Phasen, die in der Nähe von  $\text{Ni}_{25}\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}$  liegen, sind  $\text{NiZr}_2$ ,  $\text{Ni}_4\text{Zr}_5\text{Al}$  sowie  $\text{NiZrAl}$  und  $\text{NiZr}_6\text{Al}$ . Damit liegt die Legierung  $\text{Ni}_{25}\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}$  genau zwischen diesen,

Tabelle 7.1: Diffusionskoeffizienten (in  $\text{m}^2/\text{s}$ ) bei der Glasübergangstemperatur und der Kristallisationstemperatur

| Legierung  | Tracer | $D(T_g)$ | $D(T_x)$ |
|--|--------|----------|----------|
| $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$                                     | Co     | 7E-21    | 1E-17    |
| $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7.5}$                    | Ni     | 5E-20    | 9E-17    |
| $\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$ | Ni     | 4.5E-21  | 1E-17    |

besitzt also einen möglichst großen Unterschied in der Zusammensetzung im Vergleich zu allen Phasen. Die Kristallisation von  $\text{Ni}_{25}\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}$  erfolgt durch Präzipitation von  $\text{Ni}_4\text{Zr}_5\text{Al}$  und  $\text{NiZr}_6\text{Al}_2$ , von denen die eine Phase Zr-Al-Paare aufweist [99]. (Die Kristallstruktur von  $\text{Ni}_4\text{Zr}_5\text{Al}$  ist nicht bekannt [99, 171].) Die oben erwähnten Strukturmessungen belegen ebenfalls, daß die Anzahl der Zr-Al-Paare sich bei der Kristallisation deutlich erhöht [7, 100].

Neben der anderen Anordnung unterscheidet sich z. B. die Ni-Konzentration im Ausgangszustand (25 bzw. 23 %) signifikant von denen in den kristallinen Strukturen (40 % bzw. 10 %). Daraus läßt sich auf eine erhebliche Umverteilung der Atome bei der Kristallisation schließen.

Aus den Daten der Diffusionsmessungen ist ersichtlich, daß die Beweglichkeit schon des mittelgroßen Aluminiums – bei Gleichsetzung mit der gemessenen Titan-Diffusion – bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur stark eingeschränkt ist, d. h. unter  $10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$  liegt.

D. h. gerade bei der Legierung  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  ist die Diffusion bei der Glasübergangstemperatur am langsamsten; nicht nur für größere Atome, sondern auch für kleinere wegen des Verschwindens der Größenabhängigkeit der Diffusion von jenen. Da es nun nur wenige Möglichkeiten gibt, kristalline Phasen zu bilden, die eine erhebliche Umordnung der Atome bedeuten, kann diese Legierung höheren Temperaturen widerstehen, ohne zu kristallisieren, als die anderen Legierungen. Diese ähneln in ihrer Zusammensetzung stärker den kristallinen Phasen bzw. können andere Phasen bilden als es für  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  möglich ist. Z. B. entstehen bei der Kristallisation von  $(\text{Zr}_{0.64}\text{Ni}_{0.36})_{1-x}\text{Al}_x$  Phasen ohne die Beteiligung von Aluminium, d. h.  $\text{Zr}_2\text{Ni}$  und  $\text{ZrNi}$  [97, 98].

Die beobachtete geringe Diffusionsgeschwindigkeit bei der Glasübergangstemperatur und eine entsprechend hohe knapp unterhalb der Kristallisationstemperatur, resultierend in einer Differenz der Diffusionskoeffizienten von mehr als drei Größenordnungen, ist ebenfalls zu finden bei Legierungen mit einer höheren Glasbildungstendenz als  $\text{Ni}_{25}\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}$ . In Tabelle 7.1 sind die Diffusionskoeffizienten bei den Temperaturen  $T_g$  und  $T_x$  eines kleinen Tracers wie Kobalt bzw. Nickel der drei Legierungen  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$ ,  $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7.5}$  und  $\text{Zr}_{46.75}\text{Ti}_{8.25}\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$  aufgeführt (Nickel-Werte aus [13]).

Die Differenz ist ähnlich, wobei teilweise die Diffusion bei der Glasübergangstemperatur noch langsamer ist, teilweise bei der Kristallisationstemperatur um fast eine Größenordnung höher.



## 8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit ist erstmals die Abhängigkeit der Diffusion von der Zusammensetzung in einem zu den metallischen Massivgläsern gehörigen ternären System,  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y\text{Al}_z$ , bestimmt worden. Im Vergleich mit der binären, konventionellen amorphen Legierung  $\text{Ni}_x\text{Zr}_y$  ergab sich dabei eine Verlangsamung der Diffusion aller untersuchten Fremdatome. Dieses ist eine Bestätigung der von den Entdeckern einer Vielzahl von Massivgläsern postulierten Bedingung für deren Bildung.

Durch die Inbetriebnahme einer vierten Verdampfungsquelle und die Erstellung einer Software zur Steuerung der Molekularstrahlepitaxie-Anlage konnten reproduzierbar ternäre Legierungen als Dünnschichten mit in dieser vergrabener Fremdatomschicht hergestellt werden. Diese Probengeometrie ermöglichte die Untersuchung dreier weiterer Teilbereiche, der druckabhängigen und bestrahlungsinduzierten Diffusion sowie des Isotopieeffektes. Letzteres war, auch ohne Verwendung radioaktiver oder angereicherter Isotope, möglich durch die Wahl des Meßverfahrens zur Bestimmung der Konzentrationsverteilung der Fremdatome, d. h. der Verwendung der Sekundärionenmassenspektrometrie.

Die Kombination der Ergebnisse führte zu der Annahme eines kollektiven Diffusionsprozesses aller beteiligten Komponenten. Hierfür spricht insbesondere der niedrige Isotopieeffektparameter von  $E \approx 0.1$ . Der angenommene Einzelsprungmechanismus für kleine Atome in der binären Legierung wird durch die Zugabe von Aluminium verhindert, was sich im Verschwinden des Größeneffektes der Diffusion im Vergleich kleiner Atome mit nur geringen Unterschieden in deren atomaren Radius äußert. Große und auch mittelgroße Atome wie Aluminium sind weiterhin deutlich langsamer als die kleinen Tracer.

Aus der Druckabhängigkeit kann man auf eine Bewegung unter Einbezug des vorhandenen freien Volumens in der Legierung schließen, das durch Fluktuationen lokal aggregiert. Größere Atome diffundieren vermutlich nur über kettenförmige Verlagerungen einer Reihe von etwa zehn Atomen, wie man es in molekulardynamischen Simulationen gefunden hat. Zur Überprüfung wünschenswert wäre die Durchführung von Versuchen zur Druckabhängigkeit mit einem großen Fremdatom wie Hafnium.

Ein Vergleich der Diffusion in  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$  mit MD-Simulationen von  $\text{Ni}_{25}\text{Zr}_{60}\text{Al}_{15}$ , durchgeführt von einer anderen Arbeitsgruppe, konnte obige Annahmen über den Diffusionsprozeß nicht bestätigen, wobei die Simulationen allerdings nicht in der Lage sind,

die experimentellen Ergebnisse im Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeit in den binären und ternären Legierungen zu reproduzieren.

Das Auftreten von bestrahlungsinduzierter Diffusion, das früher als Beweis für einen indirekten Diffusionsmechanismus gedeutet wurde, wird nur als Bestätigung angesehen, daß erzeugte Defekte genutzt werden können, nicht aber, daß sie notwendig sind. Dagegen spricht die Übereinstimmung des Verlaufes des normalisierten Diffusionsparameters in  $\text{Ni}_{50}\text{Zr}_{50}$  und  $\text{Ni}_{23}\text{Zr}_{62}\text{Al}_{15}$ . In diesem Zusammenhang wünschenswert wären Bestrahlungen mit Protonen anstelle von schweren Ionen wie Krypton; dafür wäre allerdings eine Abänderung der Probengeometrie erforderlich.

Es konnte ferner gezeigt werden, daß die Diffusion im Bereich der unterkühlten Schmelze gemessen werden kann, was sich in einem Abknicken der Arrheniusgeraden äußert. Eine genauere Untersuchung in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ist allerdings mit dem vorhandenen UHV-Ofen nicht durchführbar. Für diesen Zweck ist eine kombinierte RTP/UHV-Einheit ein Desiderat.

Im Vergleich mit anderen Glasbildnern zeigte sich, daß diese ebenfalls über eine kleine Diffusionsgeschwindigkeit bei der Glasübergangstemperatur und eine entsprechend hohe bei der Kristallisationstemperatur verfügen. Zudem fallen deren Druckabhängigkeit und Isotopieeffektparameter ähnlich aus. Daher ist die Gültigkeit des kollektiven Prozesses für alle Massivgläser zu vermuten – in konventionellen binären Legierungen sind hingegen weitere Prozesse denkbar.

# Literaturverzeichnis

- [1] W. Klement, R.H. Willens, P. Duwez. *Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys*. Nature, **187**, 869–870, (1960).
- [2] Mechanical Engineering Magazine Online. *Metallic glasses bulk up*. [www.memagazine.org/backissues/june98/features/metallic/metallic.html](http://www.memagazine.org/backissues/june98/features/metallic/metallic.html), 07.11.2001.
- [3] Armacor. *Liquidmetal Technologies*. [www.armacor.com](http://www.armacor.com), 05.11.2001.
- [4] Honeywell. *Amorphous Metals*. [www.electronicmaterials.com/businesses/sem/amorph/index.htm](http://www.electronicmaterials.com/businesses/sem/amorph/index.htm), 25.08.2000.
- [5] A.J. Drehman, A.L. Greer, D. Turnbull. *Bulk formation of a metallic glass: Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub>*. Appl. Phys. Lett., **41**, 716–718, (1982).
- [6] H. Scholze. *Glas Natur, Struktur und Eigenschaften*. Springer-Verlag, Berlin, 1. Aufl., 1988.
- [7] A. Inoue. *Stabilization and high strain-rate superplasticity of metallic supercooled liquid*. Mat. Sci. Eng., **A267**, 171–183, (1999).
- [8] J. Philibert. *Atom Movements - Diffusion and Mass Transport in Solids*. Les editions de physique, Les Ulis, 1. Aufl., 1991.
- [9] Schwerpunktprogramm 729 der Deutschen Forschungsgemeinschaft. *Unterkühlte Metallschmelzen: Phasenselektion und Glasbildung*. [www.dlr.de/RS/AG/UK/DFG/Homepage.html](http://www.dlr.de/RS/AG/UK/DFG/Homepage.html), 17.10.2001.
- [10] M. Guerdane. *Structure and Dynamics of Molecular-Dynamics Simulated Undercooled Ni-Zr-Al Melts*. Dissertation, Universität Göttingen, 2000.
- [11] I. Gutzow, J. Schmelzer. *The Vitreous State*. Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- [12] W.L. Johnson. *Crystal-to-Glass transformation in metallic materials*. Mat. Sci. Eng., **97**, 1–13, (1988).

- [13] K. Knorr. *Selbstdiffusion in metallischen Massivgläsern*. Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 1999.
- [14] A. Inoue. *Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys*. Acta mater., **48**, 279–306, (2000).
- [15] T. Heumann. *Diffusion in Metallen*. Springer Verlag, Berlin, 1992.
- [16] H. Hahn, R.S. Averbach, H.-M. Shyu. *Diffusion studies in amorphous NiZr alloys and their relevance for solid state amorphizing reactions*. J. Less-Comm. Metals, **140**, 345–352, (1988).
- [17] K. Samwer, H. Schroder, K. Pampus. *Early stages of the solid state amorphization of crystalline layers*. Mat. Sci. Eng., **97**, 63–69, (1988).
- [18] R.W. Cahn. *Materials Science and Technology: A comprehensive treatment*, volume 9. VCH, Weinheim, 1. Aufl., 1991.
- [19] W. Vogel. *Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten*. Physik. Zeitschr., **22**, 645–646, (1921).
- [20] G.S. Fulcher. *Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses*. J. Am. Ceram. Soc., **8**, 339–345, (1925).
- [21] G. Tammann, W. Hesse. *Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten*. Z. anorg. allg. Chem., **156**, 245–257, (1926).
- [22] C.A. Angell, K.L. Ngai, G.B. McKenna, P.F. McMillan, S.W. Martin. *Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids*. J. Appl. Phys., **88**, 3113–3157, (2000).
- [23] X.H. Lin, W.L. Johnson. *Formation of Zr-Ti-Ni-Cu Bulk Metallic Glasses*. J. Appl. Phys., **78**, 6514–6519, (1995).
- [24] A.J. Drehman, A.L. Greer. *Kinetics of crystal nucleation and growth in Pd<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>20</sub> glass*. Acta metall., **32**, 323–332, (1984).
- [25] R. Willnecker, K. Wittmann, G.P. Gorler. *Undercooling investigations and heat capacity measurements on Pd-Ni-P melts*. J. Non-Cryst. Solids, **156–158**, 450–454, (1993).
- [26] A. Inoue, N. Nishiyama. *Extremely low cooling rates of new Pd-Cu-P base amorphous alloys*. Mat. Sci. Eng., **A226–228**, 401–405, (1997).
- [27] W.L. Johnson. *Fundamental aspects of bulk metallic glass formation in multicomponent alloys*. Mat. Sci. Forum, **225–227**, 35–50, (1996).

- [28] T.G. Nieh, T. Mukai, C.T. Liu, J. Wadsworth. *Superplastic behavior of a Zr-10Al-5Ti-17.9Cu-14.6Ni metallic glass in the supercooled liquid region*. Scripta Mater., **40**, 1021–1027, (1999).
- [29] A. Inoue, T. Negishi, H.M. Kimura, T. Zhang, A.R. Yavari. *High packing density of Zr- and Pd-based bulk amorphous alloys*. Mater. Trans., JIM, **39**, 318–321, (1998).
- [30] S.H. Zhou, F. Sommer. *Calorimetric study of liquid and undercooled liquid Al-Ni-Zr alloys*. J. Non-Cryst. Solids, **250–252**, 572–576, (1999).
- [31] P.J. Desré. *On the effect of the number of components on glass-forming ability of alloys from the liquid state: application to the new generation of multicomponent bulk glasses*. Mater. Trans., JIM, **38**, 583–588, (1997).
- [32] A.L. Greer. *Confusion by design*. Nature, **366**, 303–304, (1993).
- [33] Japan Science, Technology Corporation. *Inoue Superliquid Glass Project*. [www.jst.go.jp/erato/project/irk\\_P/irk\\_P.html](http://www.jst.go.jp/erato/project/irk_P/irk_P.html), 17.04.2001.
- [34] X. Wang, I. Yoshii, A. Inoue. *Bulk amorphous Co-Ni based alloys with a large supercooled liquid region*. Mater. Trans., JIM, **41**, 539–542, (2000).
- [35] A. Peker, W.L. Johnson. *Method of forming beryllium bearing metallic glass*. Patent US5368659, 29.11.1994.
- [36] J. Falbe, M. Regitz, Hrsg. *CD Römpp Chemie Lexikon*. Thieme, Stuttgart, 9. Aufl., 1995.
- [37] John Wiley & Sons. *High-Tech Materials Alert September 4, 1998*. [library-www.larc.nasa.gov/Larc/Alerts/materials/materials980904](http://library-www.larc.nasa.gov/Larc/Alerts/materials/materials980904), 15.08.2000.
- [38] AlliedSignal Inc. *Innovative Solutions*. [www.alliedsignal.com/metglas/solution/index.htm](http://www.alliedsignal.com/metglas/solution/index.htm), 18.09.1998.
- [39] G. Herzer. *Der große Lauschangriff auf Ladendiebe*. Phys. Bl., **57**, 43–48, (2001).
- [40] Liquidmetal Golf. *Liquidmetal Golf Home*. [www.liquidmetalgolf.com/index.html](http://www.liquidmetalgolf.com/index.html), 05.11.2001.
- [41] Aviation Week's Show News. *Hardware*. [www.awgnet.com/shownews/day1/hardwr1.htm](http://www.awgnet.com/shownews/day1/hardwr1.htm), 18.05.2000.
- [42] M. de Oliveira, W.J. Botta, A.R. Yavari. *Connecting, Assemblage and Electrochemical Shaping of Bulk Metallic Glass*. Mater. Trans., JIM, **41**, 1501–1504, (2000).
- [43] Roskill Information Services Ltd. *Roskill Metals Analysis Oct. 16, 1998*. [www.amm.com/inside/roskanal/1998/rk101698.htm](http://www.amm.com/inside/roskanal/1998/rk101698.htm), 15.08.2000.

- [44] *Research Development Assistance Scheme Recipients*. [www.cicc.org.sg/ciccrp/c3ir200106.html](http://www.cicc.org.sg/ciccrp/c3ir200106.html), 15.08.2000.
- [45] T.P. Shmyreva. *Bulk metallic glasses produced by detonation gun spraying*. In W.L. Johnson, A. Inoue, C.T. Liu, Hrsg., *Symposium Proceedings Volume 554, Bulk Metallic Glasses*, pp. 113–118, Boston, 1999. Materials Research Society.
- [46] design news online. *Technology Bulletin 10-19-98*. [www.manufacturing.net/magazine/dn/archives/1998/dn1019.98/tech.html](http://www.manufacturing.net/magazine/dn/archives/1998/dn1019.98/tech.html), 15.08.2000.
- [47] U.S. Army Research Office. *ARO in review 1999*. [www.aro.ncrn.net/arorev99/ms99.htm](http://www.aro.ncrn.net/arorev99/ms99.htm), 15.08.2000.
- [48] W.L. Johnson. *Bulk glass-forming metallic alloys: science and technology*. In W.L. Johnson, A. Inoue, C.T. Liu, Hrsg., *Symposium Proceedings Volume 554, Bulk Metallic Glasses*, pp. 311–339, Boston, 1999. Materials Research Society.
- [49] Liquidmetal Golf. *Other implementations of the Liquidmetal alloy*. [www.liquidmetalgolf.com/implementations.html](http://www.liquidmetalgolf.com/implementations.html), 12.11.2001.
- [50] Y. Kawamura, T. Shibata, A. Inoue, T. Masumoto. *Workability of the supercooled liquid in the  $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$  bulk metallic glass*. *Acta mater.*, **46**, 253–263, (1998).
- [51] A.E. Fick. *Ueber Diffusion*. *Pogg. Ann.*, **94**, 59–86, (1855).
- [52] C. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, Oxford, 1956.
- [53] H. Mehrer. *Implantation of Radioisotopes at ISOLDE*. *phys. stat. sol. a*, **104**, 247–261, (1987).
- [54] Landoldt-Börnstein. *Diffusion in Solid Metals and Alloys*, volume 26, New Series III. Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [55] A. Einstein. *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*. *Ann. Phys.*, **322**, 549, (1905).
- [56] H. Mehrer. *The effect of pressure on diffusion*. *Def. Diff. Forum*, **129–130**, 57–74, (1996).
- [57] R.S. Averbach, H. Hahn. *Radiation-enhanced diffusion in amorphous Ni-Zr alloys*. *Phys. Rev. B*, **37**, 10383–10386, (1988).
- [58] H. Hahn, R.S. Averbach. *Dependence of tracer diffusion on atomic size in amorphous Ni-Zr*. *Phys. Rev. B*, **37**, 6533–6535, (1988).

- [59] H. Nakajima, Y. Honma, K. Nonaka, K. Shiozawa, N. Nishiyama, A. Inoue, T. Masumoto. *Diffusion of iron in  $Mg_{60}Ni_{25}Nd_{15}$  amorphous alloys with a wide supercooled liquid region*. Mat. Sci. Eng., **A179/A180**, 334–336, (1994).
- [60] U. Geyer, W.L. Johnson, S. Schneider, Y. Qiu, T.A. Tombrello, M.-P. Macht. *Small atom diffusion and breakdown of the Stokes-Einstein relation in the supercooled liquid state of the  $Zr_{46.7}Ti_{8.3}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  alloy*. Appl. Phys. Lett., **69**, 2492–2494, (1996).
- [61] U. Geyer, S. Schneider, W.L. Johnson, Y. Qiu, T.A. Tombrello, M.-P. Macht. *Atomic diffusion in the Supercooled Liquid and Glassy States of the  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  Alloy*. Phys. Rev. Lett., **75**, 2364–2367, (1995).
- [62] Y. Qiu, U. Geyer, S. Schneider, M.-P. Macht, W.L. Johnson, T.A. Tombrello. *Investigation of beryllium diffusion in the supercooled liquid and glassy states of the amorphous alloy  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  by high energy helium elastic scattering*. Nucl. Instrum. Methods B, **117**, 151–155, (1996).
- [63] F. Faupel, P.W. Hüppe, K. Rätzke. *Pressure dependence and isotope effect of self-diffusion in a metallic glasses*. Phys. Rev. Lett., **65**, 1219–1222, (1990).
- [64] P.W. Hüppe, F. Faupel. *Isotope effect of Co diffusion in amorphous  $Co_{76.7}Fe_2Nb_{14.3}B_7$* . Phys. Rev. B, **46**, 120–125, (1992).
- [65] K. Rätzke, A. Heesemann, F. Faupel. *Pressure and mass dependence of diffusion in metallic glasses*. J. Non-Cryst. Solids, **205–207**, 607–611, (1996).
- [66] A. Heesemann, K. Rätzke, F. Faupel, J. Hoffmann, K. Heinemann. *Absence of Isotope Effect of Diffusion in a Metallic Glass*. Europhys. Lett., **29**, 221–226, (1995).
- [67] G. Rummel, H. Mehrer. *Pressure dependence of Co diffusion in amorphous  $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$* . phys. stat. sol. b, **185**, 327–334, (1994).
- [68] F. Faupel, K. Rätzke, P.W. Hüppe. *Highly cooperative and defect-assisted diffusion in metallic glasses*. Def. Diff. Forum, **95–98**, 1175–1180, (1993).
- [69] H.J. Höfler, R.S. Averbach, G. Rummel, H. Mehrer. *Activation volume of diffusion in amorphous  $Ni_xZr_{1-x}$  alloys*. Phil. Mag. Lett., **66**, 301–306, (1992).
- [70] R.S. Averbach. *Defects and diffusion in amorphous alloys*. MRS Bulletin, **Nov.**, 47–52, (1991).
- [71] A.K. Tyagi, M.-P. Macht, V. Naundorf. *Enhanced diffusion of nickel in ion-irradiated  $FeNiB$  metallic glass*. J. Nucl. Mater., **179–181**, 1026–1029, (1991).

- [72] J. Böttiger, K. Pampus, B. Torp. *Diffusion during ion irradiation in amorphous PdCuSi*. Europhys. Lett., **4**, 915–919, (1987).
- [73] P.M. Scharwaechter. *Selbstdiffusion in amorphen  $\text{Co}_{58}\text{Fe}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{11}\text{B}_{16}$  unter dem Einfluß von Protonenbestrahlung*. Dissertation, Universität Stuttgart, 1993.
- [74] J.S. Kirkaldy, D.J. Young. *Diffusion in the condensed state*. The Institute of Metals, London, 1987.
- [75] M.H. Cohen, D. Turnbull. *Molecular Transport in liquids and glasses*. J. Chem. Phys., **31**, 1164–1169, (1959).
- [76] D. Turnbull, M.H. Cohen. *On the Free-Volume Model of the Liquid-Glass Transition*. J. Chem. Phys., **52**, 3038–3041, (1970).
- [77] F. Faupel. *Diffusion in Non-Crystalline metallic and organic media*. phys. stat. sol. a, **134**, 9–59, (1992).
- [78] F. Spaepen. *Defects in amorphous metals*. In R. Balian, M. Kléman, J.P. Poirer, Hrsg., *Les Houches Lectures XXXV on Physics of Defects*, pp. 133–174, Amsterdam, 1981. North Holland Press.
- [79] F. Spaepen, D. Turnbull. *The activation volume of the diffusivity in amorphous metals*. Scripta metall., **25**, 1563–1565, (1991).
- [80] W. Götze, L. Sjögren. *Relaxation processes in supercooled liquids*. Rep. Prog. Phys., **55**, 241–376, (1992).
- [81] L. Sjögren. *Temperature dependence of viscosity near the glass transition*. Z. Phys. B, **79**, 5–13, (1990).
- [82] J.W. Haus, K.W. Kehr. *Diffusion in regular and disordered lattices*. Phys. Rep., **150**, 263–406, (1987).
- [83] H. Kronmüller, W. Frank, A. Hörner. *Diffusion and structural-relaxation mechanisms in metallic glasses*. Mat. Sci. Eng., **A133**, 410–414, (1991).
- [84] H. Kronmüller. *Atomic Transport and Relaxation in Rapidly Solidified Alloys*, pp. 93–133. In Ootoni [172], 1. Aufl., 1998.
- [85] H. Teichler. *Atomic dynamics in computer simulated NiZr alloys*. Def. Diff. Forum, **143**, 717–722, (1997).
- [86] C. Hausleitner, J. Hafner. *Hybridized nearly-free-electron tight-binding-bond approach to interatomic forces in disordered transition-metal alloys*. Phys. Rev. B, **45**, 115–142, (1992).



- [87] W. Frank, A. Hörner, P. Scharwaechter, H. Kronmüller. *Diffusion in amorphous metallic alloys*. Mat. Sci. Eng., **A179/A180**, 36–40, (1994).
- [88] K.N. Tu, T.C. Chou. *Submicron Void Formation in Amorphous NiZr Alloys*. Phys. Rev. Lett., **61**, 1863–1866, (1988).
- [89] W. Frank, J. Horváth, H. Kronmüller. *Diffusion mechanisms in amorphous alloys*. Mat. Sci. Eng., **97**, 415–418, (1988).
- [90] E.C. Stelter, D. Lazarus. *Diffusion and thermal stability of amorphous copper zirconium*. Phys. Rev. B, **36**, 9545–9558, (1987).
- [91] A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto. *Zr-Al-Ni amorphous alloys with High Glass Transition Temperature and Significant Supercooled liquid region*. Mater. Trans., JIM, **31**, 177–183, (1990).
- [92] A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto. *Glass-forming ability of alloys*. J. Non-Cryst. Solids, **156–158**, 473–480, (1993).
- [93] A.A. Turchanin, I.A. Tomilin, A. Inoue, A.A. Zubkov. *Experimental determination of the formation enthalpies of zirconium-nickel-aluminium amorphous alloys*. Mat. Sci. Eng., **A226–228**, 487–490, (1997).
- [94] V.T. Witusiewicz, F. Sommer. *Thermodynamics of liquid Al-Ni-Zr and Al-Cu-Ni-Zr alloys*. J. Alloys Comp., **289**, 152–167, (1999).
- [95] A. Inoue, T. Zhang. *Fabrication of Bulky Zr-Based Glassy Alloys by Suction Casting into Copper Mold*. Mater. Trans., JIM, **36**, 1184–1187, (1995).
- [96] A. Inoue, T. Zhang. *Fabrication of Bulk Glassy  $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$  Alloy of 30 mm in Diameter by a Suction Casting Method*. Mater. Trans., JIM, **37**, 185–187, (1996).
- [97] A.K. Bhatnagar, K.W. Rhie, D.G. Naugle, A. Wolfenden, B.H. Zhang, T.O. Callaway, W.D. Bruton, C.-R. Hu. *The effect of simple metal (Al, Ga) addition on the crystallisation and density of amorphous Zr-Ni alloys*. J. Phys.: Condens. Matter, **2**, 2625–2636, (1990).
- [98] W.D. Bruton, T.O. Callaway, R.H. Langley, B.H. Zhang, D.G. Naugle. *X-ray study of the crystallization process in amorphous  $(Zr_{0.64}Ni_{0.36})_{1-x}Al_x$  alloys*. Mat. Sci. Eng., **A133**, 482–485, (1991).
- [99] C. Li, J. Saida, M. Matsushida, A. Inoue. *Crystallization process of  $Zr_{60}Ni_{25}Al_{15}$  amorphous alloy*. Materials Lett., **44**, 80–86, (2000).

- [100] E. Matsubara, Y. Waseda. *Structural studies of new metallic amorphous alloys with wide supercooled liquid region (overview)*. Mater. Trans., JIM, **36**, 883–889, (1995).
- [101] X. Sun, S. Schneider, U. Geyer, W.L. Johnson, M.-A. Nicolet. *Oxidation and crystallization of an amorphous  $Zr_{60}Al_{15}Ni_{25}$  alloy*. J. Mater. Res., **11**, 2738–2743, (1996).
- [102] Triwikantoro, D. Toma, M. Meuris, U. Köster. *Oxidation of Zr-based metallic glasses in air*. J. Non-Cryst. Solids, **250–252**, 719–723, (1999).
- [103] Y. Loirat, J.L. Bocquet, Y. Limoge. *Diffusivity of Hafnium in the amorphous alloy  $Ni_{0.54}Zr_{0.46}$* . Mat. Sci. Forum, **269–272**, 649–654, (1998).
- [104] Y. Loirat, J.L. Bocquet, Y. Limoge. *A SIMS investigation of tracer diffusivities in an amorphous  $Ni_{0.54}Zr_{0.46}$  alloy*. J. Non-Cryst. Solids, **265**, 252–264, (2000).
- [105] A. Grandjean, Y. Limoge. *Diffusion study in  $Ni_xZr_{1-x}$  amorphous metallic alloys*. Acta mater., **45**, 1585–1598, (1997).
- [106] H. Hahn, R.S. Averback, S.J. Rothman. *Diffusivities of Ni, Zr, Au, and Cu in amorphous Ni-Zr alloys*. Phys. Rev. B, **33**, 8825–8828, (1986).
- [107] F.R. Ding, R.S. Averback, H. Hahn. *Radiation-enhanced diffusion in Ni/Zr diffusion couples*. J. Appl. Phys., **64**, 1785–1790, (1988).
- [108] H. Teichler. *Mode coupling theory and the glass transition in molecular dynamics simulated NiZr*. Phys. Rev. Lett., **76**, 62–65, (1996).
- [109] G. Petzow, G. Effenberg. *Ternary Alloys: a comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams*, volume 8. VCH, 1. Aufl., 1993.
- [110] R. Lück, Q. Jiang, B. Predel. *Specific heat investigation of the glass transition and crystallization of amorphous  $NiZr_2$  using low heating rates*. J. Non-Cryst. Solids, **117/118**, 911–914, (1990).
- [111] B.S. Murty, D.H. Ping, K. Hono, A. Inoue. *Influence of oxygen on the crystallization behavior of  $Zr_{65}Cu_{27.5}Al_{7.5}$  and  $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$  metallic glasses*. Acta mater., **48**, 3985–3996, (2000).
- [112] Th. Zunkley, M.-P. Macht, V. Naundorf, J. Rüsing, G. Froberg. *Impurity diffusion in  $ZrTiCuNiBe$  bulk metallic glasses*. Mat. Sci. Forum, **343–346**, 135–139, (2000).
- [113] M.A. Herman, H. Sitter. *Molecular Beam Epitaxy*. Springer-Verlag, Berlin, 2. Aufl., 1996.

- [114] U. Fecher. *Untersuchung der thermischen Diffusion in metallischen Massivgläsern*. Diplomarbeit, TU Darmstadt, 1997.
- [115] G.L. Weissler, R.W. Carlson. *Methods of Experimental Physics*, volume 14. Academic Press, New York, 1979.
- [116] F. Säuberlich. *Untersuchung der Schichtdickenverteilung unterschiedlicher Quellen der MBE*. Vertiefungspraktikum, TU Darmstadt, Fachgebiet Dünne Schichten, 1999.
- [117] National Instruments. *LabVIEW Basics*. [amp.ni.com/nivc/labview/basics.jsp?node=1381](http://amp.ni.com/nivc/labview/basics.jsp?node=1381), 08.11.2001.
- [118] National Instruments. *GPIB*. [www.ni.com/gpib/](http://www.ni.com/gpib/), 08.11.2001.
- [119] National Instruments. *Measurement Hardware*. [www.ni.com/daq/](http://www.ni.com/daq/), 08.11.2001.
- [120] C. Alof. *Giant Magnetoresistance Effekt in durch Molekularstrahlepitaxie hergestellten magnetischen Schichtstrukturen*. Diplomarbeit, TU Darmstadt, 1997.
- [121] M.-A. Nicolet. *Diffusion barriers in thin films*. Thin Solid Films, **52**, 415–443, (1978).
- [122] R. Pretorius, J.M. Harris, M.-A. Nicolet. *Reaction of thin metal films with SiO<sub>2</sub> substrates*. Solid State Electr., **21**, 667–675, (1978).
- [123] N. Karpe, K. Kylesbech Larsen, J. Böttiger. *Enhanced interdiffusion in amorphous Ni-Zr thin films under tensile strain*. Phil. Mag. B, **66**, 507–512, (1992).
- [124] G. Rummel. *Druckabhängigkeit der Diffusion implantierter 3d-Übergangsmetalle in Aluminiumeinkristallen und von Kobalt in amorphen Metall-Metalloid- und amorphen Metall-Metall-Legierungen*. Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 1993.
- [125] Ziegler. J. *The stopping and range of ions in matter*. [www.srim.org](http://www.srim.org), trim 90, 1990.
- [126] Siemens AG. *Programm Absorb. Diffrac AT V3.3*, 1993.
- [127] A. Guinier. *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*. Dover Publication, New York, 2. Aufl., 1994.
- [128] W.-K. Chu, J.W. Mayer, M.-A. Nicolet. *Backscattering Spectrometry*. Academic Press, New York, 1978.
- [129] H. Ortner. *Methoden der Materialwissenschaft II*. Vorlesungsskript, TU Darmstadt, 4. Aufl., 2000.

- [130] P.C. Zalm. *Ultra shallow doping profiling with SIMS*. Rep. Prog. Phys., **58**, 1321–1374, (1995).
- [131] A. Benninghoven, F.G. Rüdenauer, H.W. Werner. *Secondary Ion Mass Spectrometry*. John Wiley & Sons, New York, 1. Aufl., 1987.
- [132] P. Sigmund, A. Gras-Marti. *Distortion of depth profiles during sputtering*. Nucl. Instrum. Methods, **168**, 389, (1980).
- [133] H.W. Werner, H.A.M. de Grefte. *Ein Massenspektrometer zur Untersuchung Dünner Schichten*. Vakuum-Technik, **17**, 37–41, (1968).
- [134] J.A. McHugh. *Secondary Ion Mass Spectrometry*. In A.W. Czandera, Hrsg., *Methods of Surface Analysis*. Elsevier, 1975.
- [135] K. Iltgen, C. Bendel, A. Benninghoven, E. Niehuis. *Optimized time-of-flight secondary ion mass spectroscopy depth profiling with a dual beam technique*. J. Vac. Sci. & Technol. A, **15**, 460–464, (1997).
- [136] G.N. Van Wyk, H.J. Smith. *Ion Bombardment induced preferential orientation in polycrystalline Cu targets*. Rad. Eff. Lett., **38**, 245–247, (1978).
- [137] B. Gautier, R. Prost, G. Prudon, J.C. Dupuy. *Deconvolution of SIMS depth profiles of boron in silicon*. Surf. Interf. Anal., **24**, 733–745, (1996).
- [138] K. Itayama, P. Stüwe. *Mittlere Reaktionsgeschwindigkeit bei zeitlich veränderlicher Temperatur*. Z. Metallkd., **65**, 70–72, (1974).
- [139] M. Thompson. *RUMP 3.5*. [www.genplot.com](http://www.genplot.com).
- [140] M. Henzler, W. Göpel. *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner, 1. Aufl., 1994.
- [141] A.G. Balogh. TU Darmstadt, Persönliche Mitteilung.
- [142] Y. Loirat, Y. Limoge, J.L. Bocquet. *Activation parameters for tracer diffusion in a  $Ni_{0.54}Zr_{0.46}$  amorphous alloy*. Def. Diff. Forum, **194–199**, 827–832, (2001).
- [143] P. Fielitz, M.-P. Macht, V. Naundorf, G. Froberg. *Diffusion in  $ZrTiCuNiBe$  bulk glasses at temperatures around the glass transition*. J. Non-Cryst. Solids, **250–252**, 674–678, (1999).
- [144] A. Grandjean, P. Blanchard, Y. Limoge. *Activation volume for diffusion in an amorphous  $Ni_{0.54}Zr_{0.46}$  alloy*. Phys. Rev. Lett., **78**, 697–700, (1997).
- [145] V. Zöllmer, H. Ehmler, K. Rätzke, P. Troche, F. Faupel. *Isotope effect of Co diffusion in thin amorphous  $Co_{51}Zr_{49}$  layers during structural relaxation*. Europhys. Lett., **84**, 75–81, (2000).

- [146] Nils Hoffmann. DCA Instruments Finnland, Persönliche Mitteilung.
- [147] DCA Instruments. *Aluminum cells for Production MBE*. [www.dca.co.uk/MBE/components/aluminum\\_cell.shtml](http://www.dca.co.uk/MBE/components/aluminum_cell.shtml), 12.11.20001.
- [148] EPI MBE Products Group. *Product Guide 2000*. EPI Europe, Manchester, 2000.
- [149] A. Heesemann, V. Zöllmer, K. Rätzke, F. Faupel. *Evidence of highly collective Co diffusion in the whole stability range of Co-Zr glasses*. Phys. Rev. Lett., **84**, 1467–1470, (2000).
- [150] D.H. Ping, K. Hono, A. Inoue. *Oxygen distribution in Zr-based metallic glasses*. In W.L. Johnson, A. Inoue, C.T. Liu, Hrsg., *Symposium Proceedings Volume 554, Bulk Metallic Glasses*, pp. 3–8, Boston, 1999. Materials Research Society.
- [151] M. Gimbel, S. Schneider, E. Spiecker, M. Seibt. *Defect-enhanced solid-state amorphization in  $Zr_{100-x}Al_x/Ni$  thin-film diffusion couples*. Appl. Phys. Lett., **76**, 1825–1827, (2000).
- [152] L.Q. Xing, P. Ochin. *Investigation of the effects of Al and Ti on the glass forming ability of Zr-Cu-Al and Zr-Ti-Al-Cu-Ni alloys through their solidification characteristics*. Acta mater., **45**, 3765–3774, (1997).
- [153] P. Scharwaechter, W. Frank, H. Kronmüller. *Diffusion in amorphous metallic alloys, particularly  $Co_{58}Fe_{5}Ni_{10}Si_{11}B_{16}$* . Z. Metallkd., **87**, 885–897, (1996).
- [154] K. Knorr, M.-P. Macht, K. Freitag, H. Mehrer. *Self-diffusion in the amorphous and supercooled liquid state of the bulk metallic glass  $Zr_{46.75}Ti_{8.25}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$* . J. Non-Cryst. Solids, **250–252**, 669–673, (1999).
- [155] H. Ehmle, K. Rätzke, F. Faupel. *Isotope effect of diffusion in the supercooled liquid state of bulk metallic glasses*. J. Non-Cryst. Solids, **250–252**, 684–688, (1999).
- [156] M. Kluge, H.R. Schober. *Simulation of Diffusion in Amorphous Solids and Liquids*. Def. Diff. Forum, **194–199**, 849–854, (2001).
- [157] K. Knorr, M.-P. Macht, H. Mehrer. *Self-diffusion in bulk metallic glasses*. In W.L. Johnson, A. Inoue, C.T. Liu, Hrsg., *Symposium Proceedings Volume 554, Bulk Metallic Glasses*, pp. 269–274, Boston, 1999. Materials Research Society.
- [158] P. Klugkist, K. Rätzke, F. Faupel, P. Troche, P. Fielitz, V. Naundorf. *Structural effects on diffusion in metallic glasses: the pressure dependence of Ni diffusion in as-quenched and relaxed  $Co_{42}Zr_{58}$* . Phil. Mag. Lett., **79**, 827–836, (1999).
- [159] P. Klugkist, K. Rätzke, S. Rehders, P. Troche, F. Faupel. *Activation volume of  $^{57}Co$  diffusion in amorphous  $Co_{81}Zr_{19}$* . Phys. Rev. Lett., **80**, 3288–3291, (1998).

- [160] G. Ruitenberg, P. de Hey, F. Sommer, J. Sietsma. *Pressure dependence of the free volume in amorphous  $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$  and its implications for the diffusion process.* Mat. Sci. Eng., **A226–228**, 397–400, (1997).
- [161] S.K. Sharma, S. Banerjee, Kuldeep, A.K. Jain. *Some correlations for diffusion in amorphous alloys.* J. Mater. Res., **4**, 603–606, (1989).
- [162] S.K. Sharma, M.-P. Macht, V. Naundorf. *Some correlations observed for diffusion in amorphous  $Ti_{60}Ni_{40}$  and  $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$  alloys.* J. Non-Cryst. Solids, **156–158**, 437–440, (1993).
- [163] S.K. Sharma, F. Faupel. *Correlation between effective activation energy and pre-exponential factor for diffusion in bulk metallic glasses.* J. Mater. Res., **14**, 3200–3203, (1999).
- [164] Y. Limoge, A. Grandjean. *On the Correlations between Activation Enthalpies and Entropies of Activated Processes in the Solid State.* Def. Diff. Forum, **143–147**, 747–752, (1997).
- [165] F. Faupel, H. Ehmmler, C. Nagel, K. Rätzke. *Does the diffusion mechanism change at the caloric glass transition of bulk metallic glasses?* Def. Diff. Forum, **194–199**, 821–826, (2001).
- [166] C. Nagel, K. Rätzke, E. Schmidtke, F. Faupel, W. Ulfert. *Positron-annihilation studies of free-volume changes in the bulk metallic glass  $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{17.5}$  during structural relaxation and at the glass transition.* Phys. Rev. B, **60**, 9212–9215, (1999).
- [167] C. Nagel, K. Rätzke, E. Schmidtke, J. Wolff, U. Geyer, F. Faupel. *Free-volume changes in the bulk metallic glass  $Zr_{46.7}Ti_{8.3}Cu_{7.5}Ni_{10}Be_{27.5}$  and the undercooled liquid.* Phys. Rev. B, **57**, 10224–10227, (1998).
- [168] L.D. van Ee, J. Sietsma, B.J. Thijsse. *Cooperative motion in metallic glasses.* Phil. Mag. B, **76**, 519–527, (1997).
- [169] P.J. Desré. *Thermodynamics and glass forming ability from the liquid state.* In W.L. Johnson, A. Inoue, C.T. Liu, Hrsg., *Symposium Proceedings Volume 554, Bulk Metallic Glasses*, pp. 51–62, Boston, 1999. Materials Research Society.
- [170] M.K. Miller. *Decomposition of bulk metallic glasses.* Mat. Sci. Eng., **A250**, 133–140, (1998).
- [171] V.V. Burnashova, V.Y. Markiv. *A Study of the Zr-Ni-Al System.* Vest. Lvov. Univ. (Khim.), **11**, 34–37, (1969).

- [172] M.A. Otooni, Hrsg. *Elements of Rapid Solidification*. Springer-Verlag, Berlin, 1. Aufl., 1998.

## Danksagung

Mein Dank gilt:

- Herrn Prof. H. Hahn für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit
- Herrn Prof. H.M. Ortner für die Gewährung umfangreicher Meßzeit an der im Fachgebiet *Chemische Analytik* vorhandenen SIMS
- Herrn Prof. R.S. Averbach, University of Illinois at Urbana-Champaign, für die Bestrahlungsexperimente
- Herrn Prof. H. Mehrer, WWU Münster, für die Nutzungsmöglichkeit der Hochdruckapparatur am Physikalischen Institut und Dr. K. Knorr für die Durchführung der druckabhängigen Diffusionsversuche
- Herrn Dr. M. Gastel, Nokia Deutschland, für die Betreuung und die Einarbeitung an der SIMS
- Frau Dipl.Chem. A. Berendes, Universität Frankfurt, für die Durchführung der RTP-Experimente
- Herrn Dr. R. Nagel für die RBS-Untersuchungen und die vorbereitenden Bestrahlungsexperimente an der *GSI*
- Herrn Dr. Dr. A.G. Balogh für einige RBS-Untersuchungen
- Herrn Dr. S. Gunst für die AFM-Messungen
- Frau Dipl.Ing. U. Fecher für die Vorarbeiten zu diesem Thema im Rahmen ihrer Diplomarbeit
- Herrn Dipl.Phys. O. Lauscher, Universität Mainz, für Feinheiten  $\text{\LaTeX}$  betreffend
- Herrn Dr. M.-P. Macht, HMI Berlin, für die Herstellung der Legierungen
- Herrn Dr. J. Brötz für einige XRD-Messungen
- den Technikern Frau D. Berres und Herrn J. Schreeck, sowie den Mitarbeitern der Feinmechanischen Werkstatt
- den Mitarbeitern der Fachgebiete *Dünne Schichten* und *Chemische Analytik*